

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE D'INGÉNIEUR-DOCTEUR

PAR

Francis NAUDIN

1^{re} THÈSE. — LES TENSIONS INTERNES DU VERRE ET LE
DOMAINE DE TRANSFORMATION.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 30 Mai 1952 devant la Commission d'examen.

MM. BAUER	<i>Président</i>
KASTLER	} <i>Examineurs.</i>
ARNULF	

Edité par "VERRES ET RÉFRACTAIRES"

34, Rue Michel-Ange — PARIS 16^e

1953

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE D'INGÉNIEUR-DOCTEUR

PAR

Francis NAUDIN

1^{re} THÈSE. — LES TENSIONS INTERNES DU VERRE ET LE
DOMAINE DE TRANSFORMATION.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 30 Mai 1952 devant la Commission d'examen.

MM. BAUER	<i>Président</i>
KASTLER	} <i>Examineurs.</i>
ARNULF	

Edité par "VERRES ET RÉFRACTAIRES"

34, Rue Michel-Ange — PARIS 16^e

1953

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

Doyen, M. A. CHATELET.

PROFESSEURS

G. JULIA	T	Analyse supérieure et Algèbre supérieure.	M ^{lle} COUSIN	T	Biologie animale (P.C.B.).
A. DENJOY	T	Théorie des Fonctions.	CHRÉTIEN.....	T	Chimie minérale.
L. LUTAUD.....	T	Géographie physique et Géologie dynamique.	P. DRACH	T	Zoologie.
E. DARMOIS	T	Enseignement de Physique.	KASTLER	T	Physique.
Robert LÉVY	T	Physiologie comparée.	CHATELET	T	Arithmétique et théorie des nombres.
M ^{me} RAMART-LUCAS.	T	Chimie organique.	EPHRUSSI	T	Génétique.
FOCH.....	T	Mécanique physique et expérimentale.	WURMSER	T	Biologie physico-chimique.
PAUTHENIER	T	Électrotechnique générale.	BAUER	T	Chimie-Physique.
De BROGLIE	T	Théories physiques.	RIVIÈRE	T	Géologie (P.C.B.).
JOB	T	Chimie générale.	GAUTHERET	T	Biologie Végétale (P.C.B.).
PRENANT	T	Anatomie et Histologie comparées.	LUCAS	T	Physique.
COMBES	T	Physiologie végétale.	A. THOMAS.....	T	Évolution des êtres organisés.
GARNIER	T	Géométrie supérieure.	ARNULF		Optique appliquée.
PÉRÈS	T	Mécanique des fluides et applications.	MAX MORAND.		Physique.
LAUGIER.....	T	Physiologie générale.	SOLEILLET		Physique.
TOUSSAINT	T	Technique Aéronautique.	FORTIER	T	Mécanique expérimentale des fluides.
M. CURIE.....	T	Physique (P.C.B.).	DANJON	T	Astronomie.
G. RIBAUD	T	Hautes températures.	FROMAGEOT	T	Chimie Biologique.
CHAZY.....	T	Mécanique analytique et Mécanique céleste.	LAPORTE	T	Physique générale et Radio-activité.
CROZE	T	Physique théorique et physique céleste.	JANET	T	Mathématiques générales.
DUPONT	T	Théories chimiques.	PETIT	T	Biologie maritime.
VALIRON.....	T	Calcul différentiel et Calcul intégral.	QUENEY	T	Météorologie et dynamique atmosphérique.
BARRABÈ	T	Géologie structurale et géologie appliquée.	GALLIEN	T	Biologie animale (P.C.B.).
VAVON	T	Analyse et mesures chimiques.	EICHHORN		Biologie végétale (P.C.B.).
G. DARMOIS	T	Calcul des probabilités et Physique mathématique.	DE CUGNAC		Biologie végétale (P.C.B.).
J. BOURCART	T	Géographie physique et Géologie dynamique.	M ^{lle} CAUCHOIS....	T	Chimie-Physique.
AUBEL	T	Chimie biologique.	THELLIER		Physique du Globe.
M ^{me} JOLIOT-CURIE	T	Physique générale et Radio-activité.	AUDUBERT		Électrochimie.
PLANTEFOL	T	Botanique.	L'HÉRITIER		Génétique.
CABANNES	T	Recherches physiques.	GRIVET	T	Radio Électricité.
GRASSÉ	T	Évolution des êtres organisés.	PONCIN		Mécanique des fluides.
PRÉVOST.....	T	Chimie organique.	THIRY	T	Mécanique appliquée.
BOULIGAND	T	Application de l'analyse à la Géométrie.	DUBREIL		Mathématiques générales.
CHAUDRON	T	Chimie appliquée.	QUELET		Chimie (P.C.B.).
WYART	T	Minéralogie.	CAGNIARD		Géophysique appliquée.
TEISSIER	T	Zoologie.	CHAMPETIER		Chimie appliquée.
MANGENOT	T	Biologie végétale.	CUVILLIER		Géologie structurale et Géologie appliquée.
P. AUGER	T	Physique quantique et relativité.	JUNG.....	T	Pétrographie.
MONNIER		Physiologie générale.	TRILLAT.....		Physique (P.C.B.).
PIVETEAU	T	Géologie.	WIEMANN.....		Chimie (P.C.B.).
ROCARD	T	Physique.	LICHNEROWICZ ..		Mathématiques générales.
H. CARTAN.....	T	Mathématiques (E. N. Supérieure).	JACQUINOT	T	Physique (P.C.B.).
SCHAEFFER	T	Physiologie des fonctions.	VASSY		Physique de l'atmosphère.
LAFFITTE.....	T	Chimie générale.	DESTOUCHES		Théories physiques.
FAYARD	T	Mécanique générale.	M. PRUVOST.....	T	Géologie.
COULOMB.	T	Physique du Globe.	AMIEL		Chimie (P.C.B.).
			HOCART		Minéralogie.
			MACHEBŒUF		Microbiologie.
			J.-P. MATHIEU ..		Physique (P.C.B.).
			COUTEAUX.....		Biologie animale (P.C.B.).
			MAY		Biologie animale (P.C.B.).
			CHOQUET		Calcul différentiel.
			FELDMANN		Biologie (P.C.B.).
			GUINIER		Physique (P.C.B.).
			JOST		Biologie (P.C.B.).

Secrétaire, CH. MONIER.

A MES MAITRES

M. Albert ARNULF

Professeur à la Faculté des Sciences de Paris

M^{me} Aniuta WINTER-KLEIN

Docteur ès Sciences

*Hommage de ma profonde gratitude pour l'attention avec
laquelle ils ont constamment suivi et dirigé ce travail.*

A MES PARENTS



LES TENSIONS ET LE DOMAINE DE TRANSFORMATION DU VERRE

RÉSUMÉ

Dans ces deux premières parties de son étude, l'auteur examine, dans son ensemble, le problème de la formation des tensions dans le verre et les méthodes employées pour la mesure de l'indice de réfraction et de la biréfringence.

Ayant défini le domaine de transformation, l'auteur rappelle que la biréfringence induite résiduelle d'un échantillon de verre provient d'une part du gradient structural et d'autre part du gradient thermique, toujours difficile à éviter dans un four de recuisson; on peut ainsi montrer qu'elle est fonction de la vitesse de refroidissement et du point de départ de ce refroidissement : autrement dit, il est nécessaire, pour

connaître l'origine d'une biréfringence induite, de s'informer du passé thermique de l'échantillon de verre.

La connaissance de l'état structural d'un verre est donc de première importance en vue de déterminer les conditions optima de recuisson. Cette connaissance se déduit de mesures soit de la densité, soit de l'indice c'est cette dernière qu'a choisie l'auteur. Dans la deuxième partie de son étude, sont indiquées les méthodes employées pour mesurer soit séparément, soit simultanément : l'indice de réfraction et la biréfringence (analyseur à pénombre à quatre plages juxtaposées) d'un échantillon de verre placé dans un four.

* * *

INTRODUCTION

Les tensions internes qui apparaissent dans le verre au cours des périodes de chauffage ou de refroidissement ont fait l'objet d'études très nombreuses et très sérieuses.

On a pu ainsi relier facilement la naissance des tensions et leur développement à l'apparition d'un gradient de température dans la masse du verre et reconnaître que les tensions permanentes, qui existent à froid, sont en relation avec celles qui prennent naissance à haute température et qui disparaissent du fait de la viscosité.

Outre ces études très importantes sur les tensions mécaniques du verre, existent divers travaux qui portent sur les variations, en fonction de la température, des constantes physiques du verre. Les

chercheurs ont démontré que toutes les constantes physiques : indice de réfraction, densité, résistivité, etc., présentent des variations brusques lorsque la température atteint des valeurs élevées qui constituent ce qu'on a appelé : le domaine de transformation du verre.

Ces dernières années seulement, les chercheurs se sont posé la question suivante : La variation des constantes physiques du verre n'a-t-elle pas la même cause que l'apparition des tensions internes? Une expérience imaginée par Mme Winter (1) a montré que les régions critiques pour les tensions comme pour l'indice de réfraction du verre coïncident exactement avec le domaine de transformation.

Il paraît probable que ces deux phénomènes ont entre eux de nombreux points communs; le but de ce travail est de les mettre en lumière.

PREMIÈRE PARTIE

LE PROBLÈME DES TENSIONS INTERNES

Généralités sur les tensions.

La biréfringence est une manifestation du verre soumis à l'action de tensions mécaniques, qui est facilement repérable et sujette aux mesures.

En effet un verre sous l'action d'une force extérieure devient biréfringent, et se comporte en général comme un cristal uniaxe, négatif dans le cas d'une compression, dont l'axe optique a la même direction que la force. La différence de marche entre l'onde extraordinaire dont la vibration est parallèle à la direction de la force, et l'onde ordinaire dont la vibration est perpendiculaire à cette direction, est proportionnelle à cette force et sert à sa mesure; le coefficient de proportionnalité, appelé coefficient de Brewster, est une fonction de la composition du verre.

Dans le cas d'une force normale à la face du verre et en appelant n l'indice du verre non tendu, n_y l'indice dans la direction de la force, n_z l'indice dans la direction normale à la force, R le module de rigidité du verre, c la vitesse de la lumière, p et q des paramètres déterminés par l'expérience, des considérations théoriques permettent d'écrire (2) :

$$\frac{n_y - n_z}{n} = \frac{p}{2R} \left(\frac{q}{c} - \frac{p}{c} \right).$$

La différence de marche entre l'onde extraordinaire et l'onde ordinaire rapportée à 1 cm de verre traversé et à la longueur d'onde de la lumière employée s'exprime en millimicrons par centimètre ($m\mu/cm$).

Soit δ la différence de marche exprimée en millimicron, d l'épaisseur du verre en centimètre et P la pression en bar, le coefficient de Brewster C est donné en brewsters, par la formule :

$$\delta = C.d.P = (n_e - n_o).d.$$

Lorsqu'il y a plusieurs forces, la biréfringence n'est pas proportionnelle à la force en chaque point, mais à la différence entre les forces principales.

Selon Balmforth et Holland (3), il n'y a pas ou très peu d'effet du temps sur le coefficient de Brewster. En effet pour une biréfringence de 30 $m\mu/cm$ occasionnée par une charge, la biréfringence résiduelle, lorsque le verre est déchargé, est de l'ordre des erreurs de mesure. La loi linéaire Biréfringence-Tension est suivie par tous les verres, sauf peut-être la silice et les verres spéciaux, tant que la pression résultante, qu'elle soit compression ou

extension, reste inférieure à 100 bars. Le verre s'approche donc d'un corps parfaitement élastique(*).

La valeur du coefficient de Brewster pour la silice est 3,47; elle est bien plus élevée pour les matières plastiques telles que le celluloid (12), la bakélite (50), et certains plastiques.

Balmforth et Holland (3) donnent des précisions sur les variations du coefficient de Brewster avec la composition du verre.

Pour les verres sans soude ni oxyde de bore, mais contenant de l'oxyde de plomb, le coefficient de Brewster se situe entre 1,4 et 2. Au contraire pour les verres à oxyde de bore et soude sans oxyde de plomb ce coefficient est plus élevé et sa valeur se situe entre 2,8 et 4,4.

Si l'on fait croître la teneur en oxyde de plomb PbO jusqu'à 75 %, on arrive à un coefficient de Brewster nul (verre de Pockels), et à 82 % de PbO le coefficient devient négatif; le verre comprimé se comporte alors comme un cristal uniaxe positif.

Jusqu'à maintenant l'effet de la température et de la longueur d'onde sur le coefficient de Brewster est inconnu.

Sous l'effet d'un certain traitement thermique le verre devient biréfringent. En transposant le fait qu'on peut provoquer la biréfringence en soumettant le verre à une force extérieure, on admet que le verre biréfringent possède des tensions. Et pour calculer leur valeur on se sert du coefficient de Brewster, après avoir déterminé la biréfringence qui a pris naissance dans le verre. Plus exactement on mesure une fonction de la différence d'indices extraordinaire et ordinaire $n_e - n_o$.

Si les propriétés mécaniques des verres présentant des tensions ou biréfringents sont parfois recherchées dans la pratique, pour les usages d'optique au contraire, la biréfringence présente une gêne notable et le traitement thermique, appelé : recuit, a été introduit pour la supprimer.

Les auteurs ont beaucoup varié dans l'appréciation de la biréfringence minimum tolérable pour un verre recuit. Twyman (4) préconise le 1/20 de la force de rupture pour des verres courants du commerce; Adams et Williamson (5) ont proposé des valeurs variant de 50 $m\mu/cm$ à 5 $m\mu/cm$, suivant le but cherché; Morey (6) pour des verres d'optique, recommande 5 $m\mu/cm$. En fait cette valeur minimum

(*) Dans un corps parfaitement élastique, soumis à une déformation sous l'effet d'une action mécanique, se développent des réactions internes égales et de signe contraire à la force qui sollicite l'objet déformé. En appelant f la force rapportée à l'unité de section, s la déformation relative rapportée à l'unité de longueur, la loi précédente se met sous la forme algébrique : $f = E.s$ dans laquelle le module d'élasticité E est une constante qui dépend de la nature du corps élastique.

dépend en premier lieu du coefficient de Brewster; une force de 1 kg agissant sur un cube d'arête 1 cm produit une biréfringence de 0,3 m μ /cm pour un verre de coefficient de Brewster moyen (3,3).

D'où l'on déduit facilement que la tolérance 50 m μ /cm d'Adams et Williamson (5) correspond à une force de 167 kg/cm², celle de Morey à 17 kg/cm², ce qui, même dans le deuxième cas, est considérable.

Formation des tensions.

Rappelons, avant d'esquisser le développement des tensions dans le verre, certaines définitions classiques.

La suppression de la biréfringence ou des tensions a nécessité les études du verre à diverses températures. On a remarqué que les tensions naissent dans une certaine zone de température et qu'au-dessous de cette zone le verre ne peut pas prendre de tension permanente (*).

Morey (6) parle d'un domaine de recuit dont la limite supérieure est la température à laquelle les tensions n'existent pas du fait de la plasticité du verre. La limite inférieure, appelée par Littleton (7): strain point, est la température à partir de laquelle une pièce de verre peut être refroidie, aussi rapidement qu'il est possible de le faire sans casse et sans entraîner de tension permanente. En fait cette température est toujours très mal définie.

Pendant longtemps on a considéré que les tensions, la biréfringence, et le gradient de température existant dans le verre pendant le refroidissement, étaient liés d'une façon simple. Voici comment on expliquait la naissance des tensions :

Prenons un plateau de verre, suffisamment long pour pouvoir négliger les effets parasites des parties terminales, à une température assez basse et bien uniforme. Choisissons-le, de plus, dénué de tension; et chauffons-le par les deux grandes faces, normales aux faces les plus étroites. Les couches externes deviennent immédiatement plus chaudes que les couches internes, donc se dilatent plus que les couches internes. Celles-ci, plus froides, freinent les couches externes qui ont tendance à s'épandre sur toute leur surface. Les couches externes gênées dans leur épanouissement se trouvent donc en compression et les couches internes travaillent en extension. Pour le verre considéré en son ensemble, la tension change progressivement de sens : compression dans les couches externes, extension dans les couches internes, donc elle passe inévitablement par une valeur nulle dans la région médiane entre le centre et l'extérieur du plateau de verre; si la

chauffe continue jusqu'à ce que la température devienne uniforme dans tout l'échantillon et reste inférieure à la température de recuit définie plus haut, les tensions disparaissent avec le gradient de température. On appelle ces tensions : *tensions temporaires*.

Si maintenant on entreprend un refroidissement de l'échantillon, le cœur du plateau de verre reste toujours plus chaud que les faces d'où une compression au centre et une extension en surface qui disparaissent lorsque la température s'uniformise. Le refroidissement est dans ces conditions une opération symétrique de la chauffe.

Réciproquement, s'il existe dans un échantillon de verre sans tension un gradient de température, la disparition de ce gradient sera la cause de tensions égales et de signe opposé à celles qui auraient dû prendre naissance sur un échantillon dénué de tension lors de l'établissement du gradient de température. On rencontrera donc, si le gradient de température a engendré des surfaces plus froides et un cœur plus chaud (gradient établi par refroidissement), une compression en surface et une extension au cœur. Ces tensions appelées *permanentes*, par opposition à celles rencontrées précédemment qu'on nomme temporaires, ne disparaissent qu'après recuit.

Dans les expériences précédentes, et dans le domaine de température envisagé, le verre se conduisait sensiblement comme un solide élastique.

A des températures suffisamment élevées, les tensions commencent à diminuer, car le verre devient plus fluide.

A des températures plus hautes, les tensions internes disparaissent complètement.

Refroidissons, à vitesse constante, un bloc de verre porté à une température telle que les tensions internes y disparaissent complètement. Un gradient de température naît dans la masse du verre et sa distribution se fait suivant une loi à peu près parabolique (Adams et Williamson (8), Morey (6)).

A cette température, ce gradient ne conduit à aucune tension puisque le verre est fluide, son module d'élasticité est nul, donc ne peut subir d'efforts internes. Si le refroidissement se poursuit, en conservant ce gradient de température, jusqu'à une température assez basse que l'on maintient alors constante, la disparition du gradient engendre des tensions (compression en surface, extension au centre).

De cette façon, Adams et Williamson (5), les premiers, ont démontré que les tensions permanentes apparaissent aux basses températures et sont égales et de signe opposé à celles qui ont disparu aux hautes températures.

(*) On définira plus loin les tensions permanentes d'un verre, par opposition aux tensions temporaires, qui disparaissent lorsque cesse le phénomène qui en est la cause.

Reprenons, à une température intermédiaire, l'échantillon précédent sans tension interne; appliquons-lui un gradient de température, de refroidissement par exemple. Dans cette région de température les tensions internes, qui sont créées par l'application du gradient de refroidissement (extension en surface, compression au cœur) ne se relâchent qu'en partie. En effet le refroidissement ne laisse pas le temps aux tensions de s'annuler, et l'on est parti d'une température intermédiaire où la vitesse de relaxation des tensions a une valeur finie, non nulle. Lorsque le refroidissement est achevé, le gradient disparaît et des tensions correspondant à la disparition du gradient de refroidissement (compression en surface, extension au cœur), naissent. Or les tensions, qui ne se sont pas relâchées au début du refroidissement, sont de signe contraire et viennent se soustraire des tensions nées de la disparition du gradient, une fois le refroidissement achevé.

Les tensions permanentes sont donc moindres que dans le cas précédent; elles ne peuvent s'annuler que si à aucun moment il n'y a eu de relâchement. Un gradient de température entraîne l'apparition de tension permanente, pour autant que les tensions, créées par l'apparition ou la disparition de ce gradient, ont pu se relâcher à un moment du passé thermique de l'échantillon. Tout ceci peut se résumer en quelques mots :

Les tensions permanentes du verre sont égales et de signe opposé à celles qui se sont relâchées aux hautes températures au cours du refroidissement.

Cette loi s'est trouvée souvent en défaut, mais l'explication de la théorie moderne sur la naissance des tensions dans le verre exige un exposé sommaire sur le domaine de transformation.

Notions sur le domaine de transformation.

L'étude des constantes physiques du verre — indice de réfraction, coefficient de dilatation, résistivité — a montré l'existence de deux états limites, l'un correspondant aux basses températures, l'autre à des températures plus élevées. A l'extérieur de ces états limites, existent les états stables à haute et basse température. Les états intermédiaires sont stables, aussi, entre ces deux températures-seuil. On a montré expérimentalement que les états intermédiaires et l'état stable à haute température, figés à la température ambiante, ne sont pas stables et tendent spontanément quoique lentement vers l'état qui pour eux correspond à la stabilité à cette température. Ce domaine, correspondant aux états stables intermédiaires entre l'état stable à haute température et celui stable à basse température, est appelé : *domaine de transformation*. Un verre porté à une température du domaine de

transformation tend vers un état d'équilibre correspondant à cette température. Quel que soit l'état initial du verre, l'état final sera le même, mais variera avec la température.

La notion de gradient structural.

B. Daragan (9) n'a pas trouvé de biréfringence induite dans des échantillons relaxés à des températures inférieures de 30°C à leur température de transformation dilatométrique et refroidis à l'air libre. Comme le domaine de transformation du verre est situé de part et d'autre du point de transformation dilatométrique, « tout changement de température à partir d'un point de ce domaine amène un déséquilibre structural qui tend à se rétablir plus ou moins vite suivant la température et la nature du verre. Ce rétablissement est rarement atteint d'une façon complète (surtout pour les basses températures), mais plus on se trouve près de l'état d'équilibre, plus le verre refroidi est homogène au point de vue structural. Donc, en partant d'un état structural à peu près équilibré à la température de relaxation, un refroidissement hypothétique instantané de toute la masse ne produirait aucune perturbation, et notre verre, une fois à la température ordinaire, ne présente aucune biréfringence. » En pratique la biréfringence induite résiduelle d'un échantillon de verre provient d'une part du gradient structural (*) et d'autre part du gradient thermique, toujours difficile à éviter complètement dans un four à recuire.

La notion de gradient structural modifie nos connaissances sur la naissance et le développement des tensions dans un échantillon de verre porté à une température du domaine de transformation. Soit T_1 cette température, supposons que le verre constitué de lames minces et superposées y soit en équilibre. Refroidissons alors brutalement en le portant à une température T_2 nettement en dehors du domaine de transformation. Il se crée un état de déséquilibre relatif à la température entre la couche externe portée à la température T_2 et la couche centrale restée à une température intermédiaire, avec des valeurs de température comprises entre T_2 et T_1 pour les lames intermédiaires.

Dans le temps l'état de déséquilibre se modifie : la lame centrale passe par toute la gamme des températures comprises entre T_1 et T_2 tandis que pour les lames externes ce phénomène est atténué.

(*) Le terme « gradient structural » a été choisi par analogie avec le gradient thermique. Lorsqu'à une température T il y a déséquilibre structural, le verre se trouve en un état structural qui correspond à l'état d'équilibre à la température T_s . D'où une différence virtuelle $T - T_s$ de température et le terme gradient structural pour qualifier l'état de déséquilibre du verre à cette température T .

Deux cas sont à considérer :

— La température T_1 était une température du domaine de transformation proche de sa limite inférieure. Les vitesses d'établissement d'équilibre y sont faibles; si bien qu'au cours du refroidissement de T_1 à T_2 l'équilibre structural ne pourra matériellement être atteint pour les températures de l'intervalle T_1 - T_2 . Il n'y aura pas ou peu de changement structural lorsque le verre passe de T_1 à T_2 , donc peu ou pas de biréfringence induite, quelle que soit la vitesse (rapide) de refroidissement.

— La température T_1 du domaine de transformation se trouve proche de sa limite supérieure, où les vitesses d'établissement d'équilibre sont grandes pour ne pas dire instantanées. Pendant le temps de parcours T_1 - T_2 il y aura un état de déséquilibre d'autant plus accentué que la vitesse de refroidissement sera plus faible, ou plutôt si la vitesse de refroidissement est du même ordre que la vitesse d'établissement de l'équilibre. La biréfringence résultante induite varie évidemment en raison inverse de la vitesse de refroidissement.

Mais supposons maintenant qu'à la température T_1 l'échantillon de verre n'ait pas trouvé le temps de se mettre en équilibre structural. Porté à la température T_2 , il se trouve encore plus éloigné de l'état d'équilibre vers lequel il tendait à la température T_1 . La vitesse de relaxation ou mieux la vitesse de transformation augmente et devient grande par rapport à la vitesse de refroidissement, par suite de la rupture de l'équilibre qui allait s'établir, de sorte que la biréfringence résultante induite varie encore en sens inverse de la vitesse de refroidissement.

De ce raisonnement il résulte que la biréfringence induite est fonction de la vitesse de refroidissement et du point de départ du refroidissement. Il est nécessaire pour connaître l'origine d'une biréfringence induite de s'informer du passé thermique de l'échantillon de verre.

B. Daragan (9) a montré que le temps pendant lequel des échantillons, portés sans tension des hautes températures à une température du domaine de transformation, étaient laissés à cette température, avaient une influence sur la biréfringence induite. Il a appelé ce temps de stabilisation : temps de relaxation virtuelle.

Dans le cas d'échantillons, sans tension et sans gradient thermique, portés à une température de stabilisation proche de la limite inférieure du domaine de transformation et refroidis tous à la même vitesse, on aurait dû trouver, selon Adams et Williamson (5), une même biréfringence induite. Or la biréfringence induite trouvée est d'autant plus grande que le temps de stabilisation est plus bref.

Gillod (10) et B. Daragan (9) confirment ces hypothèses en déterminant, chacun pour un verre différent, une température à partir de laquelle un verre parfaitement en équilibre structural peut être refroidi à n'importe quelle vitesse sans introduire de tension permanente.

Il résulte de tout ceci que la connaissance de l'état structural d'un verre est de première importance en vue de la recuisson. En effet la théorie structurale, en opposition avec la théorie mécanique prônée par Adams et Williamson (5), établit que les tensions naissent par suite de la différence des volumes spécifiques de l'intérieur et de la surface du verre. La connaissance de l'état structural d'un verre se déduit de mesures : soit de sa densité, soit de son indice de réfraction. Cette dernière mesure peut se faire avec une très grande précision et est d'un emploi commode lorsqu'on dispose d'un atelier de polissage du verre.

Lebedeff (11) a montré expérimentalement que pour un verre chauffé régulièrement la biréfringence irréversible apparaît lorsque la température franchit la limite inférieure du domaine de transformation. M. Gillod (10) confirme ce fait en montrant que la biréfringence apparaît à la température où l'on constate une diminution dans la valeur de l'indice de réfraction, en partant d'un verre stable à basse température. Les auteurs, comme Daragan (12), pensent que la biréfringence ne représente pas l'état du verre, pas même son gradient thermique. En effet la biréfringence est matérialisée par une différence entre deux indices qui n'indique rien sur la valeur absolue de chacun d'eux. Pour ces auteurs, la biréfringence, conséquence de l'anisotropie de l'échantillon, est déterminée par la différence des états structuraux du cœur et de la surface, qui à son tour entraîne une différence de volumes spécifiques donc de contraintes mécaniques. Lorsqu'un verre trempé par exemple, est porté à une température du domaine de transformation, la biréfringence diminue. Cette diminution résulte en premier lieu du fait que sous l'effet de la température, il y a variation de la structure du verre, qui tente d'atteindre son état structural d'équilibre.

Il semble que dans le domaine de transformation il y ait un réarrangement moléculaire. Plus on approche de la limite inférieure du domaine de transformation, plus la vitesse de relaxation ou de stabilisation devient faible. Il n'est pourtant pas exclu qu'à des températures plus basses que celles du domaine de transformation ce réarrangement continue d'exister. Ainsi le verre trempé, qui se trouve dans un état instable, tend avec toute élévation de température à retrouver son équilibre à la température où il se trouve. Comme deux forces sont en présence : la contrainte produite par le déséquilibre et la résistance propre à la déformation,

suivant que la contrainte est supérieure à la résistance, il y a un réarrangement moléculaire avec extériorisation de ce réarrangement; ou au contraire si la résistance est supérieure à la contrainte, le verre trempé garde son pseudo-équilibre, il est dit stable, c'est-à-dire que son évolution est arrêtée.

D'après Mueller (13) la biréfringence est le résultat de deux phénomènes différents :

— L'arrangement des atomes est modifié par une déformation élastique. Si la déformation est produite par une force, une biréfringence négative prend naissance, et croît quand augmente la valeur de l'indice de réfraction.

— Cette force peut aussi déformer l'atome et créer une anisotropie optique qui cause une biréfringence positive. Ce phénomène est directement lié à la composition chimique des verres. Dans la plupart des verres, le second effet est prédominant, sauf pour les verres de grand indice qui ont une biréfringence négative. On pourrait aussi expliquer la variation de la biréfringence en fonction du temps par l'arrangement progressif des ions oxygène dans le verre.

Importance du domaine de transformation dans l'étude des tensions.

La théorie mécanique de la naissance des tensions, ou théorie du gradient thermique, a permis de considérables progrès dans la pratique de la cuisson du verre. Il a fallu pourtant reconnaître ses imperfections et ses faiblesses et lui adjoindre la théorie du gradient structural pour mieux expliquer les faits. D'aucuns ont pensé que le gradient structural était un phénomène mineur, une sorte de correctif au gradient thermique, qui n'aurait jamais d'application dans la technique, parce que celle-ci, par sa nature même, se contente d'une connaissance générale et d'une certaine imprécision.

Ce fut l'œuvre de Mme Winter (14) de montrer la relation étroite qui existe entre la naissance des tensions mécaniques et la température de l'échantillon, température rapportée à l'échelle des températures caractéristiques du type de verre.

L'expérience de Mme Winter (14 c) consiste à chauffer, à vitesse constante, un échantillon de forme parallélépipédique ($20 \times 20 \times 70$ mm) et à mesurer sa biréfringence par un analyseur à pénombre à quatre pages (15) (*).

Un gradient de température s'établit au début du chauffage et la valeur de la biréfringence croît jusqu'à un premier maximum qui correspond à la valeur maximum du gradient de température.

Puis la température s'égale dans toute la masse et la biréfringence diminue et se stabilise.

Lorsque la température atteint la valeur inférieure du domaine de transformation, la biréfringence recommence à croître, brutalement cette fois, présente un maximum et diminue de nouveau pour s'annuler dès que la température atteint des valeurs proches de la limite supérieure du domaine de transformation. Tout au long de la chauffe, il existe un gradient de température dans la masse du verre : l'extérieur se trouve plus chaud que le cœur, donc atteint avant lui le domaine de transformation. Ce domaine de transformation apporte de brusques changements dans les variations des constantes physiques du verre avec la température. En particulier des volumes spécifiques. Aussi par le fait que la masse du verre n'atteint pas dans son ensemble le domaine de transformation, mais seulement les parties externes de l'échantillon, des tensions naissent. Celles-ci diminueront ou, si l'on préfère, se relâcheront à mesure que le cœur lui aussi se trouvera porté à des températures du domaine de transformation.

Lors du refroidissement il apparaît, au début, des tensions de signe contraire à celles décrites plus haut qui se superposent aux tensions déjà existantes, par conséquent la biréfringence diminue. Mais lorsqu'un refroidissement régulier s'établit dans la masse, les tensions augmentent progressivement pour tendre vers la valeur définitive qu'elles auront à la température ambiante, valeur en général plus grande que la valeur initiale du début de chauffe. Cette augmentation était prévisible, puisque le verre fut chauffé à une température supérieure au point de recuit dont parlent les verriers, mais cependant il faut noter que l'apparition des tensions a eu lieu au cours de l'échauffement et non au cours du refroidissement.

DEUXIÈME PARTIE

LES MÉTHODES DE MESURE

I. — LES MESURES A CHAUD.

a) *Mesure de l'indice de réfraction.*

La méthode de mesure de l'indice de réfraction d'un verre placé dans un four, en fonction de la température, a été résolue de la façon suivante.

L'échantillon est mis sous la forme d'un prisme isocèle pratiquement d'angle voisin de 35° .

Comme cela est indiqué sur la *figure 1* un faisceau de rayons parallèles tombe sur les faces AB et AC de ce prisme. Ce faisceau se sépare en deux faisceaux de rayons lumineux qui cheminent symétriquement dans le prisme : réfraction sur la face d'entrée, réflexion sur la face opposée à celle d'entrée, réfraction sur la base, et sortie dans l'air.

La mesure de l'angle de sortie des deux faisceaux

(*) Cette méthode sera décrite plus loin.

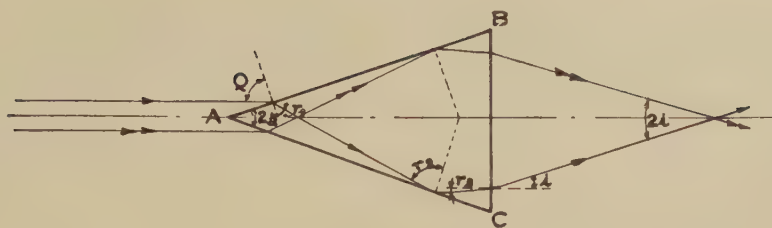


FIG. 1.

$2i$ et la connaissance de l'angle du prisme $2a$ permet le calcul de l'indice de réfraction n du prisme.

Les formules du prisme donnent les relations suivantes :

$$\sin i = n \cdot \sin r_3 = n \cdot \cos (3a + r_1);$$

$$\cos a = n \cdot \sin r_1;$$

En éliminant r_1 et r_3 , on obtient :

$$n = \frac{(\sin^2 i + 2 \sin i \times \cos 2a + \cos^2 a)^{\frac{1}{2}}}{\cos 3a}$$

et pour les faibles variations dn de l'indice de réfraction (avec la température par exemple), on obtient en dérivant :

$$dn = \frac{(\cos i \cdot \sin i + \cos i \cdot \sin 3a \cdot \cos a) di}{\cos 3a (\sin^2 i + 2 \cdot \sin i \cdot \cos 2a \cdot \sin 3a + \cos^2 a)^{\frac{1}{2}}}$$

On peut toujours choisir l'angle du prisme $2a$ de sorte qu'à la température ambiante l'angle de sortie des deux faisceaux soit nul. Dans ces conditions, lorsque l'on chauffe, l'angle $2i$ reste suffisamment petit pour que les deux faisceaux réfractés soient contenus à la fois dans le champ d'une lunette, ce qui permet de faire des mesures au micromètre seulement, sans bouger la lunette. Avec $i = 0$ les formules précédentes se simplifient et deviennent :

$$n = \frac{1}{1 - 4 \sin^2 a} \quad dn = \operatorname{tg} 3a \cdot di.$$

La précision de ces mesures se calcule aisément. En effet nous opérons avec une lunette de goniomètre dont la focale est 258,3 mm; 1 mm dans le plan oculaire représente $0^{\circ}13'19''$; le micromètre porte un tambour gradué de 100 divisions, une révolution du tambour fait décrire aux fils du réticule 1 mm dans le plan focal de la lunette. La position de l'image de la fente du collimateur dans la lunette se détermine facilement à une division près du tambour, ce qui correspond à une erreur sur l'indice d'un prisme en borosilicate crown d'angle $2a = 33^{\circ}56'$ égale à :

$$dn = 1,23212 \times 0,1937 \cdot 10^{-4} = 1,2 \times 10^{-5}.$$

Il est donc possible d'apprécier, lorsqu'il n'y a pas de turbulence d'air à l'entrée ou à la sortie du four, des variations de l'indice de réfraction de l'ordre de une unité de la cinquième décimale. Dans nos expériences nous ne pousserons pas la précision au delà de cinq unités de la cinquième décimale pour l'indice de réfraction.

b) Mesure de la biréfringence.

La mesure des tensions internes d'un échantillon de verre placé dans un four se ramène toujours à une mesure de la biréfringence induite; c'est-à-dire à la détermination de l'ellipticité de la lumière préalablement polarisée rectilignement qui traverse le verre.

La pièce maîtresse de ce dispositif est un analyseur à pénombre à quatre pages juxtaposées dont nous rappellerons ici seulement le principe (15) (voir fig. 2).

La lame demi-onde D et le nicol A constituent un analyseur à pénombre ordinaire. La lame quart d'onde Q' et la lame demi-onde D ont leurs lignes neutres parallèles entre elles, si bien que, lorsqu'une vibration incidente elliptique dont le grand axe est parallèle à la ligne neutre commune OA à D et Q, arrive sur l'analyseur, l'égalité

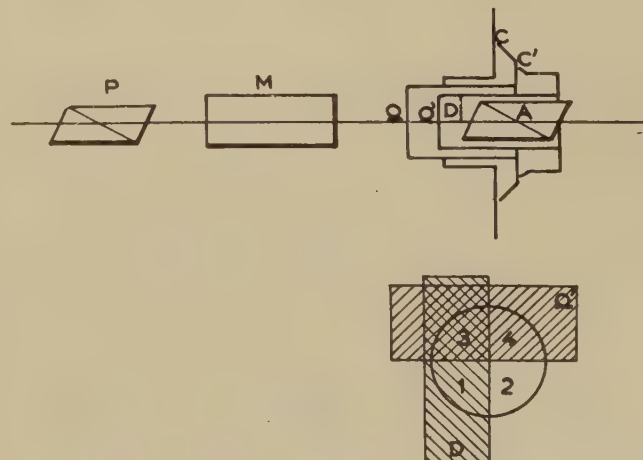


FIG. 2.

photométrique des plages 1 et 2 est assurée, mais pas celle des plages 3 et 4. D'autre part si une vibration rectiligne tente d'atteindre l'analyseur à quatre plages, le quart d'onde Q' la transforme en vibration elliptique d'axe OA; il ne peut y avoir égalité photométrique des plages 1 et 2 que si la vibration rectiligne est parallèle à OA.

En résumé le quart d'onde Q transforme la vibration elliptique en vibration rectiligne après une rotation α qui amène ses lignes neutres à être parallèles aux axes de la vibration incidente elliptique. Puis par une rotation β , la ligne neutre commune OA des lames quart d'onde Q' et demi-onde D vient à être parallèle à la vibration rectiligne transmise par Q. L'égalité des 4 plages se trouve seulement réalisée dans ce cas.

La mesure d'une biréfringence nécessite les opérations suivantes :

— On tourne l'ensemble Q, (Q'DA) jusqu'à trouver l'égalité des plages 3 et 4. Puis on tourne Q'DA en maintenant Q fixe pour réaliser l'égalité des plages 1 et 2; cela a pour effet de diminuer l'éclat des plages 3 et 4; on parfait leur égalité et on revient à celle de 1 et 2. Après quelques manipulations on arrive à l'égalité des plages 1, 2, 3 et 4. Le cercle divisé C correspondant à la rotation de l'ensemble Q, (Q'DA) donne les angles α , le cercle C' correspondant à la rotation de (Q'DA), les angles β dont la tangente est l'ellipticité de la lumière incidente.

— Dans une première opération on travaille sans l'échantillon M, donc en lumière incidente polarisée rectilignement; les mesures faites sur C et C' indiquent les zéros des graduations α et β ; lorsque M est mis en place on comptera α et β à partir du zéro trouvé dans la première opération.

La précision des mesures est évidemment fonction de la précision avec laquelle le montage géométrique des divers éléments est effectué. Elle n'est pas fonction des imperfections des surfaces de la lame quart d'onde et se ramène, dans le cas le plus favorable, à la précision d'une égalité d'éclairements.

Avec l'appareil utilisé on peut assurer les mesures

de β à 1/4 division du cercle gradué en double grade C'; soit $\delta B = \pm 1/4$. La différence de marche due à la biréfringence s'exprime en fonction du trajet e de la lumière à travers l'échantillon et de la longueur d'onde de la lumière monochromatique employée : $\lambda = 546, 1 \mu$ par :

$$e(n' - n'') = \frac{\beta \cdot \lambda}{100}.$$

Les échantillons employés ont tous une longueur $e = 4,5$ cm. La variation d'indice par cm de verre traversé d'écrit :

$$1 \text{ cm } (n' - n'') = \frac{546}{100 \cdot 4,5} = 1,21 \text{ m}\mu/\text{cm},$$

soit une erreur absolue, dans le cas qui nous préoccupe, de l'ordre de $0,3 \text{ m}\mu/\text{cm}$ et une précision dans les *extrema* voisine de 5 %.

c) Méthode de mesure simultanée de l'indice de réfraction et de la biréfringence.

On a cherché à combiner ces deux montages, décrits plus haut, pour pouvoir effectuer sur le même échantillon, simultanément ou presque, les mesures d'indice de réfraction et celles de biréfringence (16). La forme prismatique de l'échantillon a été conservée, mais l'arête a été tronquée et la facette ainsi formée donne avec la base du prisme une lame à faces parallèles épaisse, sur lesquelles se font les mesures de biréfringence. Dans la plus grande partie des cas, on a cherché à mesurer la biréfringence d'une couche médiane en concentrant la lumière polarisée autour du plan médian de l'échantillon. Lorsqu'on voulait une valeur plus grande de la biréfringence, on éclairait, au contraire, une couche externe voisine de la face supérieure du prisme.

Le montage est représenté par la figure 3.

Les deux miroirs b , d et la lame semi-transparente a servent uniquement à éviter une nouvelle source. En effet la portion abc , complétée par eL , sert uniquement à la mesure d'indice; c'est le montage : collimateur, prisme, lunette micromé-

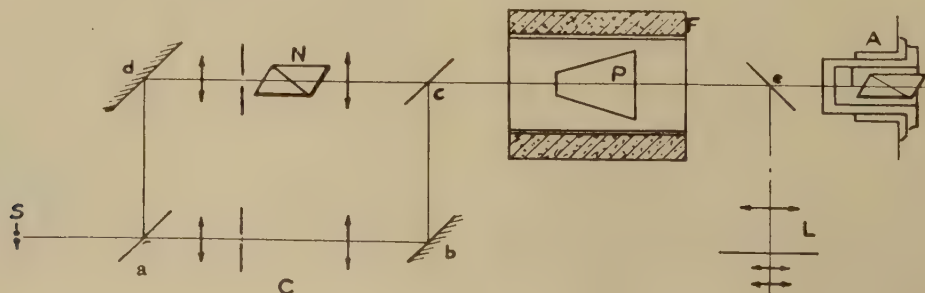


FIG. 3.

trique, trois fois coudé. La portion *adceA* est le montage de mesure de la biréfringence en lumière faiblement convergente : chaque faisceau est obturé, lorsque son conjugué sert, sous peine d'introduire une lumière parasite très gênante.

Les mesures biréfringence-indice de réfraction sont faites successivement par le même opérateur à environ 30 secondes d'intervalle.

Pour garder à l'échantillon sa forme géométrique, la soudure du couple thermo-électrique n'a pas été placée à l'intérieur du verre mais contre une face du prisme. La température indiquée est celle de l'enceinte au voisinage très proche de l'échantillon; elle peut être supérieure de quelques degrés à celle de l'échantillon.

La température est mesurée à l'aide d'un thermocouple cuivre-constantan et enregistrée par un potentiomètre électronique Brown.

Marche des expériences.

Deux séries d'expériences ont été envisagées; d'abord l'étude à température croissante des variations simultanées de l'indice de réfraction et de la biréfringence du verre pour différents régimes de chauffe; ensuite à des températures constantes, spécialement choisies, l'étude, en fonction du temps, des variations de l'indice de réfraction et de la biréfringence.

La première étude s'appellera « étude dynamique » et la seconde aura pour nom « étude statique ».

1° *Etude dynamique.* — On commence par choisir, pour chaque type de verre à étudier, une vitesse de chauffe pour laquelle les tensions internes, qui prennent naissance dans la masse du verre au cours de la chauffe, semblent se développer d'une manière appropriée à la conduite des opérations.

Une fois ce régime de chauffe déterminé, en partant de la température ambiante on élève la température du four jusqu'à une certaine valeur maximum; puis on laisse le four se refroidir jusqu'à la température ambiante. Durant toutes ces expériences, on mesure l'indice de réfraction et la biréfringence aussi souvent que cela est possible.

On recommence alors une chauffe à la même vitesse en élevant la température du maximum de 10°C, puis on refroidit.

En une vingtaine d'opérations on atteint des températures où le verre flue; et l'expérience est terminée pour cette sorte de verre. Sur le même graphique, on trace en fonction de la température en degré centigrade, les variations de l'indice de réfraction et de la biréfringence, pour la radiation verte du mercure : $\lambda = 546, 1 \text{ m}\mu$. La biréfringence est exprimée en retard optique : soit en $\text{m}\mu/\text{cm}$ (17).

2° *Etude statique.* — A des températures cons-

tantes, choisies sur les courbes établies par l'étude dynamique comme étant des températures où le verre étudié semble se comporter d'une manière caractéristique, on mesure les variations de l'indice de réfraction et de la biréfringence en fonction du temps.

Les courbes, indice de réfraction et biréfringence à température constante, tracées sur le même graphique, permettent de comparer, pour un verre donné, l'évolution en fonction du temps de ces deux constantes physiques et d'apprécier les vitesses d'établissement d'équilibre à différentes températures.

Quatre verres français, de types différents, ont été étudiés d'une manière statique et d'une manière dynamique. Ce sont : un baryum crown (M2756), un borosilicate crown (M2299), un flint léger (M4900) et un flint dense (M3668). Ces verres d'optique étaient, au moins au début, recuits finement.

d) Mesure du gradient de température dans la masse d'un verre.

Pour étudier le gradient de température dans la masse du verre on a noyé dans l'échantillon prismatique trois couples thermo-électriques C, placés l'un vers la base du prisme P, l'autre au centre et le troisième vers l'arête (voir fig. 4).

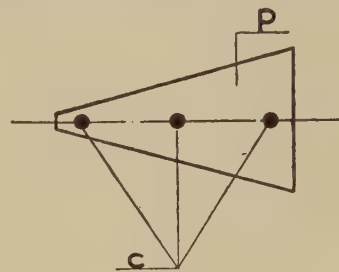


FIG. 4.

On note alors les températures indiquées par les différents couples au cours d'une chauffe type.

On trace, enfin, une courbe : différence de température entre deux points de la masse du verre en fonction de la température de l'enceinte, telle qu'elle est définie par le couple thermo-électrique placé contre la face supérieure du prisme. Cette courbe permet de prévoir les variations du gradient thermique interne au cours de la chauffe.

Cette courbe se présente, pour toutes les chauffes employées, de la même façon : départ de zéro, montée vers un maximum atteint vers 150°C (cette valeur dépend du régime de chauffe) puis descente vers un palier jusque vers 350°C, palier et légère remontée jusqu'à la fin de la chauffe.

La différence maximum de température entre l'arête du prisme et sa base ne dépasse jamais 35°C.

II. — MESURE DE L'INDICE DE RÉFRACTION A FROID.

La méthode de l'échantillon trempé consiste à saisir un petit échantillon de verre dans le four porté à une température déterminée, à le refroidir rapidement pour figer, à température ambiante, l'état physique dans lequel il se trouvait à la température du four; puis à la température ambiante, par les procédés les plus commodes, réaliser la mesure d'indice de réfraction.

La valeur trouvée correspond à l'état structural

atteint par le verre à cette température et diffère de la valeur réelle par le fait que cette méthode ne tient pas compte de la variation purement thermique de l'indice de réfraction.

Cette méthode a été utilisée par Lebedeff (17) qui employait des parallélépipèdes de verre d'arêtes : 5 mm, 5 mm, 2 mm.

Nous nous sommes servis de cette méthode pour déterminer, pour chaque verre, le domaine de transformation avant d'en entreprendre l'étude détaillée.

(A suivre)

BIBLIOGRAPHIE

- (1) A. WINTER, *Verres et Réfractaires* 2 (4), p. 211-221 (1948).
- (2) G. W. MOREY, *The Properties of Glass*, Reinhold Publishing Corporation, Chapter XII (1938).
- (3) W. BALMFORTH et A. J. HOLLAND, *Journal Soc. Glass Techn.* 29 (132), p. 111-123 (1945).
- (4) F. TWYMAN, *Jour. Soc. Glass Techn.* 1 (61) (1917).
- (5) L. H. ADAMS et E. D. WILLIAMSON, *Jour. Franklin Inst.* 190 (6), p. 835-870 (1920).
- (6) G. W. MOREY, *The Properties of Glass*, Reinhold Publishing Corporation, chapter IV (1938).
- (7) J. T. LITTLETON et E. H. ROBERTS, *Jour. Optical Soc. Amer.* 4, p. 224 (1920).
- (8) L. H. ADAMS et E. D. WILLIAMSON, *Phys. Rev. Series*, 16, p. 99-114 (1919).
- (9) B. DARAGAN, *Verres et Réfractaires* 4 (2), p. 73-82 (1950).
- (10) M. GILLOD, cf. B. DARAGAN (9).
- (11) A. LEBEDEF, *Trans. of the Opt. Inst. of Petrograd*, II, n° 10 (1921).
- (12) B. DARAGAN, *Verres et Réfractaires* 5 (3), p. 135-143 (1951).
- (13) H. MUELLER, *Jour. Amer. Ceram. Soc.* 21, 1, p. 27-33 (1938).
- (14) A. WINTER,
 - a) *Bulletin de l'Institut du Verre*, mars 1946;
 - b) *Verres et Réfractaires* 4 (6), p. 341-350 (1950);
 - c) *C. R. Ac. des Sc.* t. 227, p. 268-9 (26 juillet 1948).
- (15) G. BRUHAT, *Cours d'Optique* (Masson), Ch. 21, p. 289.
- (16) A. WINTER et F. NAUDIN, *C. R. Ac. des Sc.* t. 231, p. 516-7 (4 septembre 1950).
- (17) A. LEBEDEF, *Rev. d'Opt.* 5 (1), p. 1-30 (1926).

LES TENSIONS ET LE DOMAINE DE TRANSFORMATION DU VERRE (suite)

RÉSUMÉ

Dans cette troisième partie de son étude, l'auteur examine les variations de l'indice de réfraction et de la biréfringence de quatre verres en fonction de la température : baryum-crown dense, borosilicate-crown, flint léger et flint dense.

Dans un premier cycle d'expériences, les échantillons, sous forme de prisme tronqué, sont portés à des températures inférieures à celles du « domaine de transformation ». On constate ainsi que, pour tous les verres, l'accroissement de l'indice a lieu d'une façon linéaire, et que les courbes représentant la biréfringence présentent des formes analogues : ces courbes sont par ailleurs reproductibles. En outre, pour les quatre verres, avant et après la chauffe, la valeur, à la température ambiante, de l'indice de réfraction reste invariable : il en est à peu près de même des tensions permanentes.

Au cours d'un deuxième cycle d'expériences, les échantillons ont été portés à des températures du domaine de transformation. Les essais effectués ont, en particulier, montré que, dans ce domaine, la courbe de biréfringence présente un maximum ou (plus rarement) un minimum, dont la netteté dépend notamment de la vitesse de chauffe : quoi qu'il en soit, c'est à la même température que se produisent d'une part la brusque montée des tensions internes et d'autre part la brusque chute de l'indice de réfraction.

L'amplitude plus ou moins grande de la variation de la biréfringence dépend en outre de la forme de l'échantillon. Mais, de toute façon, la variation brusque, à une même température, de la biréfringence et de l'indice, montre que, dans un certain domaine, doit se produire un changement interne de la nature du verre.

*
* *

TROISIÈME PARTIE

ÉTUDE DYNAMIQUE DE L'INDICE DE RÉFRACTION ET DE LA BIRÉFRINGENCE EN FONCTION DE LA TEMPÉRATURE.

Dans cette troisième partie nous exposerons le comportement, au cours de chauffes rapides, de quatre verres d'optique.

On partagera cette étude dynamique en deux paragraphes; dans le premier, le maximum de température atteint au cours de la chauffe ne dépassera pas la limite inférieure du domaine de transformation; ce domaine de température est appelé *domaine élastique*; dans le deuxième paragraphe le verre sera porté à des températures du domaine de transformation jusqu'aux abords du fluage.

I. — LE DOMAINE ÉLASTIQUE.

Dans ce premier cycle d'expériences les températures maxima auxquelles sont portés les verres étudiés sont telles que le verre y conserve ses propriétés de solide élastique.

L'échantillon de verre sous forme de prisme tronqué est placé dans le four et porté dans une première opération, à une température inférieure de 100°C à la limite inférieure du domaine de transformation; puis il est refroidi; dans les opérations suivantes la limite supérieure du maximum de température croît de 10° en 10°C jusqu'à atteindre la limite inférieure du domaine de transformation.

Le régime du four électrique diffère suivant le

verre étudié mais, dans tous les cas, la durée de la chauffe n'excède pas deux heures et demie.

a) *Le baryum-crown dense.*

La valeur de l'indice de réfraction croît d'une manière régulière tout au long de l'expérience, lorsque la température s'élève de 25°C à 550°C.

La courbe, indice de réfraction en fonction de la température, a l'aspect d'une droite. L'accroissement de l'indice de réfraction dans l'intervalle 25° — 550°C est important et se chiffre à 180.10^{-5} . Le coefficient de température de l'indice de réfraction $\frac{dn}{dt}$ a pour valeur $0,34.10^{-5}$ par degré centigrade.

Dans cette région de température, le verre se comporte comme un solide élastique et acquiert instantanément ses constantes physiques, en particulier son indice de réfraction, à chaque température. De plus l'indice est une fonction de la seule température (à pression constante) et peut servir à la définir. Ainsi lorsqu'on refroidit l'échantillon, celui-ci reprend pour l'indice la valeur qu'il possédait, à cette température, avant la chauffe.

La courbe représentant la biréfringence en fonction de la température, a la même allure pour tous les verres, et est de plus reproductible pour autant qu'on puisse reproduire la même chauffe deux fois de suite.

Dans le cas représenté par la figure 4, la biréfringence au départ est voisine de 1 $m\mu/cm$; à mesure que la température monte, elle croît rapidement pour atteindre un maximum, vers 140°C, de 8,3 $m\mu/cm$. A partir de ce maximum la biréfringence diminue jusqu'à une valeur de 0,5 $m\mu/cm$ où elle se stabilise entre 300° et 500°C (*).

Cette courbe de biréfringence s'interprète aisément à l'aide de la courbe de répartition de la température dans la masse du verre au cours de la chauffe. Cette courbe à une allure identique à celle des tensions (**).

A 20°C toute la masse du verre est à température uniforme. La chauffe débute, un gradient thermique s'établit instantanément dans le four. L'arête du prisme est plus chaude que sa base. Donc les couches proches de l'arête ont tendance à se dilater plus que les couches proches de la base. En mesurant la biréfringence, on trouve la somme algébrique « compression plus extension » qui donne dans ce cas particulier une compression moyenne entre l'arête et la base.

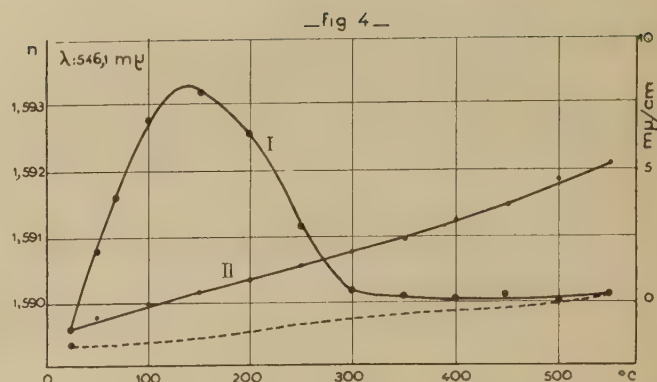


Fig. 4. — Variation de la biréfringence (courbes I, ordonnées de droite) et de l'indice pour $\lambda = 546,1 m\mu$ (courbe II, ordonnées de gauche), en fonction de la température. Verre : baryum-crown dense.

Quand le gradient thermique varie, la tension moyenne, exprimée en retard optique, varie dans le même sens. Au maximum du gradient thermique, vers 140°C, correspond un maximum des tensions à 140°C; puis une baisse simultanée, à partir de ce maximum, des tensions et du gradient; et enfin un palier de 300° à 500°C du gradient thermique et des tensions, chiffrées par une compression moyenne exprimée par 0,5 $m\mu/cm$ en retard optique. Lorsqu'on refroidit, le gradient diminue, s'annule, change de sens, et finalement s'annule. Il en est de même des tensions qui diminuent, s'annulent, changent de signe, c'est-à-dire de compression moyenne deviennent extension moyenne, et se stabilisent à une valeur proche de celle qu'elles avaient au début de la chauffe.

La différence entre la biréfringence de départ à 25°C et celle atteinte lors du palier vers 400°C donne le gradient de température qui s'établit dans la masse du verre une fois que le régime de chauffe s'est uniformisé. On pourra qualifier de *dynamique* cet équilibre de température dans la région 300° — 500°C.

La transposition des retards optiques en pression demande la connaissance du coefficient de Brewster du verre considéré. N'étant pas outillé pour cette mesure, on a tourné cette difficulté en se guidant sur la composition du verre. En effet d'après les différentes tables de Morey (1) et Balmforth et Holland (2), il a été possible d'attribuer à chacun des verres étudiés une valeur du coefficient de Brewster (*). Ceci posé, il est alors facile de calculer la pression mise en jeu pour chaque valeur du retard optique. Soit δ celui-ci exprimé en millimicron par centimètre de verre traversé ($m\mu/cm$), et soit C le coefficient de Brewster en brewster, le rapport δ/C représente la pression en bars.

(*) Voir 2^e partie : *Méthodes de mesure*.

(**) Voir 2^e partie : *Méthodes de mesures*.

(*) Voir le tableau de nombres, page 18.

Ainsi pour le baryum-crown dense (*b.c.d.*) étudié, le coefficient de Brewster vaut environ $-1,9$; les tensions internes correspondant au maximum représentent une compression de 4,2 bars et au palier à 400°C une compression moyenne de 0,1 bar; à la température ambiante le *b.c.d.* était légèrement (0,25 bar) en extension.

La variation de l'état de pression de l'échantillon entraîne de son côté une variation de son indice de réfraction, qui vient se superposer à la variation thermique de l'indice de réfraction. Si le verre parfaitement homogène au point de vue structural est en compression, son indice de réfraction augmente, soit Δn cette valeur. Des études faites principalement par Czapzki (*Ann. Phys.* 42, 319, 1891), il ressort que le rapport $\Delta n/B$ est constant et, pour tous les verres dont la teneur en oxyde de plomb ne dépasse pas 30 %, égal à 2,5. B est la variation de biréfringence qui existe entre un échantillon sans tension et un échantillon identique tendu.

Dans le cas du baryum-crown dense étudié, au maximum des tensions vers 140°C , l'augmentation de l'indice due aux tensions est d'environ $0,12 \cdot 10^{-5}$; au palier elle tombe à $7 \cdot 10^{-7}$. Dans tous les cas cette augmentation est faible et semble négligeable devant les variations thermiques de l'indice. Si bien que notre méthode de mesure de l'indice de réfraction donne, pour les petites pièces que nous employons, uniquement la variation thermique de l'indice.

b) Autres verres.

Un borosilicate-crown a subi un traitement thermique analogue (*fig. 5*).

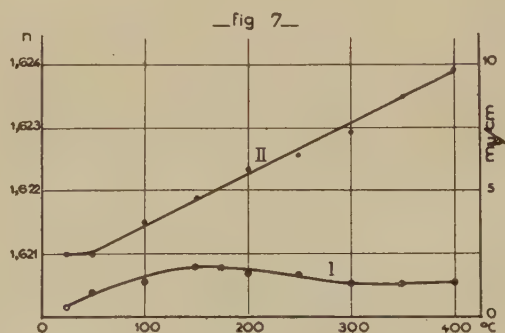
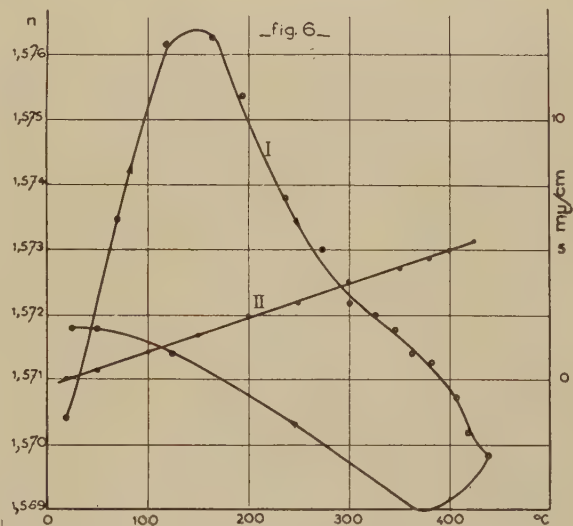
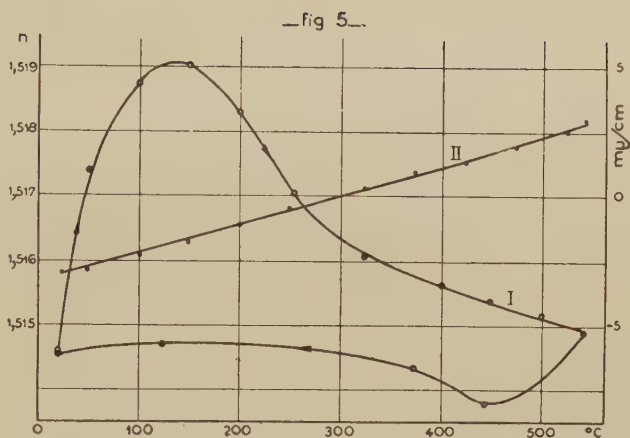
Son indice de réfraction croît de façon linéaire de 1,51580 à 1,51820 pendant la chauffe de 20°C à 540°C . Son coefficient de température $\frac{dn}{dt}$ est de l'ordre de $0,46 \cdot 10^{-5}$ par degré.

Sa courbe de tension a la même allure que celle trouvée pour le *b.c.d.*, à cette différence près que le palier entre 350° et 540°C est moins marqué. La courbe des tensions au refroidissement est figurée sur le graphique et montre l'égalité de la biréfringence, à 20°C , avant et après la chauffe.

Ce verre présentait au début du traitement thermique des tensions notables qu'il a conservées intégralement à la fin.

Pour le flint léger étudié ensuite (*fig. 6*), l'accroissement de l'indice de réfraction se fait toujours d'une façon linéaire avec un $\frac{dn}{dt}$ égal à $0,49 \cdot 10^{-5}$ par degré centigrade.

Les tensions sont encore plus marquées que dans les cas précédents, et le palier en 300°C et 450°C



	<i>flint dense</i>	<i>flint léger</i>	<i>b.s.c.</i>	<i>b.c.d.</i>
Température du maximum des tensions.....	150°C	150°C	140°C	140°C
Maximum des tensions en bars	0,8	4,6	3,5	4,2
Indice de réfraction avant la chauffe.	1,6219	1,5710	1,5158	1,5901
Indice de réfraction après la chauffe.	1,6219	1,5710	1,5158	1,5901
Tension à 20°C avant la chauffe, bars	0,2	— 0,5	— 0,3	— 0,35
Tension à 20°C après la chauffe, bars	0,2	+ 0,6	— 0,3	— 0,50
Coefficient de Brewster approximatif déduit de la composition	— 2,5	— 2,9	— 2,9	— 1,9

disparaît pour faire place à une décroissance continue. A remarquer que cette fois l'échantillon, sans tension au début du traitement thermique, en acquiert de légères.

Pour le flint dense (*fig. 7*), l'accroissement de l'indice de réfraction est toujours linéaire, de coefficient angulaire $\frac{dn}{dt}$ égal à $0,72.10^{-5}$ par degré centigrade.

La courbe de biréfringence présente le même aspect que les précédentes, mais considérablement moins de relief. Cela est dû, d'une part, à l'échantillon qui n'a pas subi un recuit fin, et d'autre part à la trop grande vitesse de chauffe employée qui atténue le maximum en faisant durer trop longtemps l'écart de température entre le cœur et la surface de l'échantillon.

c) Résultats.

Les résultats numériques : température du maximum de tension, tension maximum en bars, indice de réfraction avant et après la chauffe, coefficient de température de l'indice, tension à la température ambiante 20°C avant et après la chauffe, ont été portés dans le tableau du haut de la page pour les quatre verres étudiés.

Ces essais ont porté sur un domaine de température où le verre se conduit à peu près comme un solide élastique.

Une fois la température maximum atteinte, le verre est refroidi sans prendre de précautions particulières. Le refroidissement débute à la vitesse de 7°C par minute, vitesse qui se maintient constante pendant la franchissement des 100 premiers degrés C.

La valeur de l'indice de réfraction, avant et après la chauffe, reste invariable, à la température ambiante pour les quatre verres étudiés, à l'approximation des mesures, soit 5.10^{-5} .

Ce qui est vrai pour l'indice de réfraction, dans ce domaine de température où le verre garde l'état élastique, se vérifie, d'une façon un peu moins rigoureuse peut-être, pour les tensions. Dans le tableau ci-dessus, ont été portées les valeurs, en

bars, des tensions permanentes de l'échantillon de verre, avant et après la chauffe, à la température ambiante.

Pour le flint dense et le borosilicate-crown, il y a identité entre ces deux valeurs; pour le flint léger et le baryum-crown dense, les différences faibles qui sont mises en évidence laissent penser que la chauffe a été trop prolongée. Sans atteindre le domaine de transformation proprement dit, la température est entrée dans un intervalle où la vitesse de transformation n'est plus négligeable devant la vitesse de chauffe.

Nous allons, maintenant, quitter le domaine de température où les phénomènes physiques produits dans le verre sont aisément reproductibles, pour le domaine de transformation dans lequel les réactions du verre sont fonction de son passé thermique, donc reproductibles si l'on connaît l'histoire de l'échantillon.

II. — ÉTUDE DYNAMIQUE AUX TEMPÉRATURES DU DOMAINE DE TRANSFORMATION.

Nous avons réalisé deux groupes d'expériences qui seront étudiées successivement.

D'abord à des vitesses de chauffe choisies d'après le type auquel appartenait l'échantillon, le verre était porté, en deux heures environ, à une température voisine de la limite inférieure du domaine de transformation, puis refroidi à la température ambiante, puis réchauffé à une température supérieure de 10°C à la température maximum de la chauffe précédente, etc. Le cycle s'arrêtait lorsque, le verre fluant, les mesures d'indice s'avéraient impossibles. Les résultats que nous exposons sont relatifs à un baryum-crown dense, un borosilicate-crown et un flint léger.

Ensuite nous avons repris ces trois types de verre auxquels s'était joint un flint dense et, à la même vitesse de chauffe pour tous, nous les avons chauffés à la limite de fluage. De ces expériences nous essaierons de tirer des comparaisons entre les comportements à chaud des différents verres.

A. — Etude de trois verres
en fonction de la température.

a) Le baryum-crown dense.

Le domaine de transformation commence, pour ce verre, vers 600°C ainsi que le montre la chute brusque de l'indice de réfraction à cette température. En cinq chauffes successives suivies de refroidissement, la température maximum du verre est passée de 600° à 680°C, température à laquelle, par suite du fluage, la forme géométrique de l'échantillon se modifie et rend ainsi impossibles les mesures d'indice.

La variation de l'indice de réfraction suit la loi indiquée : montée rectiligne jusqu'aux abords du domaine de transformation de la courbe « indice de réfraction en fonction de la température », puis décroissance subite de l'indice dès que la température pénètre dans le domaine de transformation.

L'accroissement de l'indice pour la chauffe de 25° à 600°C est de 290.10^{-5} soit un coefficient de température de l'indice de $0,50.10^{-5}$ par degré centigrade. Lorsqu'on pénètre dans le domaine de transformation, l'indice passe par un maximum, donc le $\frac{dn}{dt}$ s'annule, puis décroît très rapidement ;

le coefficient de température de l'indice moyen se trouve aux environs de -7.10^{-5} . Au cours des trois premières opérations, chauffes jusqu'à 600°, 610° et 625°C, il n'y a ni recuit, ni trempe sensibles et le maximum se présente à la même valeur 1,59250 pour 600°C.

La chauffe à 640°C entraîne une trempe de l'échantillon qui correspond à une diminution de l'indice à froid de 100.10^{-5} ; l'échantillon, au début de la première opération, présentait un indice de 1,58950 soit 150.10^{-5} de moins que l'indice maximum d'un recuit fin. Dans la chauffe suivante à 660°C les mesures d'indice furent moins précises du fait de la déformation de l'échantillon et ne peuvent que donner l'allure des phénomènes.

Les courbes des tensions en fonction de la tem-

pérature se ressemblent pour toutes les opérations. Le maximum se place toujours vers 150°C et sa valeur absolue est d'autant plus grande que, dans l'opération précédente, le verre a pénétré plus profondément dans le domaine de transformation. Ainsi l'influence du déséquilibre structural, conséquence d'une incursion rapide dans le domaine de transformation, se fait sentir même pour les tensions dites passagères, créées par le gradient de température.

Dans la dernière opération vers 640°C, après le palier de biréfringence consécutif à l'entrée dans le domaine de transformation, un deuxième maximum très aigu se dessine. Ce maximum générateur des tensions permanentes (3), est vite résorbé lorsque la température s'élève un peu, car le verre commence à fluer. Il faut remarquer que dans les deux opérations précédant cette ultime chauffe, la courbe de tension présentait, en fin de parcours, une ascension, présage de ce deuxième maximum atteint à 640°C.

Nous avons réuni dans le tableau du bas de la page les données expérimentales tirées de ces expériences relatives au baryum-crown dense.

b) le borosilicate-crown.

L'indice de réfraction décroît dès 540°C dans la première opération ; cette décroissance s'affirme plus nettement dans les opérations suivantes vers 550°C, valeur qu'on choisira pour être le début du domaine de transformation.

Les courbes d'indice en fonction de la température ont toujours même allure : montée rectiligne, maximum très pointu à 550°C, et descente vers les états stables aux hautes températures. Le coefficient de température de l'indice de réfraction vaut $0,53.10^{-5}$ par degré centigrade de 20° à 550°C et peut atteindre -6.10^{-5} de 560° à 610°C.

Nous avons dressé le tableau ci-après (en haut de la page suivante) des indices de réfraction aux diverses températures des chauffes successives.

Baryum-crown dense.

Numéro de l'opération	Tension à 20°	Tension à 150°C 1 ^{er} maximum	Palier de tension vers 600°C	Tension vers 640°C 2 ^e maximum
1	— 2 mμ/cm	8 mμ/cm	0,5 mμ/cm	
2	— 2 mμ/cm	8 mμ/cm	1 mμ/cm	
3	— 1,3 mμ/cm	9 mμ/cm	1 mμ/cm	
4	— 0,9 mμ/cm	10,5 mμ/cm	1 mμ/cm	4 mμ/cm
5	— 1,7 mμ/cm	10,5 mμ/cm	1,2 mμ/cm	5 mμ/cm
6 (*)	— 2 mμ/cm			

(*) L'opération 6 est le refroidissement consécutif à l'opération 5.

Borosilicate-crown.

N° de l'opération	Indice à 20°	Indice à 550° maximum	Fin de la chauffe	
			Indice	Température
1	1,51575	1,51800	1,51800	540°C
2	1,51575	1,51800	1,51800	550°C
3	1,51550	1,51700	1,51780	560°C
4	1,51525	1,51780	1,51770	570°C
5	1,51475	1,51770	1,51625	580°C
6	1,51375	1,51650	1,51550	590°C
7	1,51360	1,51650	1,51500	600°C
8	1,51360	1,51650	1,51440	610°C
9	1,51350	1,51645	1,51425	620°C
10	1,51350	1,51640	1,51350	630°C
11 (*)	1,51340			

(*) L'opération 11 est le refroidissement consécutif à l'opération 10.

De ce tableau a été tirée la courbe de la *fig. 8* qui montre la marche successive des opérations 1 à 10 avec la trempe qui s'ensuivit.

L'indice du verre recuit fin vaut 1,51720; nous étions partis d'un échantillon quelque peu trempé dont l'indice valait 1,51575, qu'avec ces (mauvais) traitements nous avons transformé en verre fortement trempé d'indice 1,51340, soit une perte d'indice de 400.10^{-5} .

Nous avons porté sur la courbe de la *fig. 9* l'indice de réfraction de l'échantillon à froid en fonction de la température maximum à laquelle cet échantillon avait été porté au préalable. Nous retrouvons de cette manière une courbe de Lebedeff aplatie en ce sens qu'au début du domaine de transformation, là où les vitesses de transformation sont faibles, l'échantillon n'a certes pas eu le temps de trouver son équilibre structural, donc d'acquiescer son indice stable.

Au début de l'opération 1, le verre était pratiquement sans tension interne, quoique son indice ne

soit pas très voisin de l'indice maximum du verre recuit. Les tensions croissent énormément avec la température, passent par un maximum vers 150° et descendent lentement.

Il existe une sorte de palier de tension entre 400°C et 500°C, puis vers 500°C une descente brusque et un palier de tension de signe contraire au maximum vers 530° — 630°C.

Les parties communes des courbes correspondant aux opérations 1 à 10 sont semblables, à cela près que dans l'ordre croissant des opérations, les courbes se décalent vers le haut, c'est-à-dire que l'ampleur des tensions s'accroissent.

Nous avons dressé le tableau ci-après (haut de la page suivante).

On était parti d'un échantillon en extension (biréfringence à 20° = $7 \text{ m}\mu/\text{cm}$) et on le porte au cours de 10 chauffes à des températures croissantes du domaine de transformation. Ce verre y acquiesce (4) des tensions permanentes sous forme de compression en surface. Cette compression vient s'ajouter algébriquement avec l'extension que

— fig. 8 —

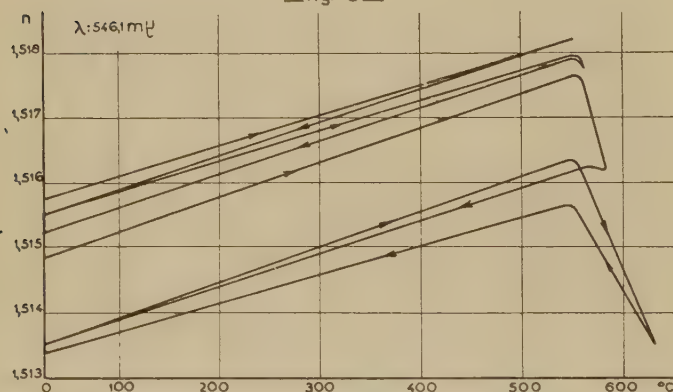


Fig. 8. — Variation de l'indice pour $\lambda = 546,1 \text{ m}\mu$, d'un verre borosilicate-crown en fonction de la température, au cours de 10 chauffes (de 540 à 630°C) et refroidissements successifs.

— fig. 9 —

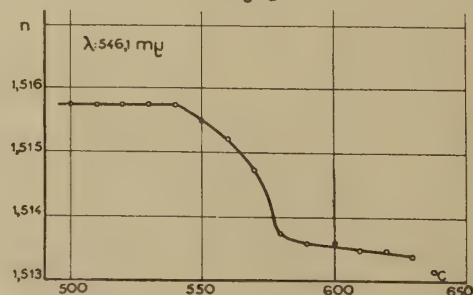


Fig. 9. — Variation de l'indice, pour $\lambda = 546,1 \text{ m}\mu$, d'un verre borosilicate-crown, à froid, en fonction de la température maximum à laquelle il a été porté au préalable (courbe de Lebedeff).

Borosilicate-crown.

Numéro de l'opération	Tension à 20°C	Tension à 150°C maximum	Tension dans le domaine de transformation.
1	— 7 mμ/cm	+ 7 mμ/cm	
2	— 7 mμ/cm	7 mμ/cm	
3	— 5 mμ/cm	7 mμ/cm	— 2 mμ/cm
4	0	20 mμ/cm	— 2 mμ/cm
5	0	20 mμ/cm	— 3 mμ/cm
6	5 mμ/cm	22 mμ/cm	— 2 mμ/cm
7	10 mμ/cm	27 mμ/cm	— 3 mμ/cm
8	11 mμ/cm	30 mμ/cm	— 3 mμ/cm
9	10 mμ/cm	30 mμ/cm	— 4 mμ/cm
10	10 mμ/cm	30 mμ/cm	— 4 mμ/cm
11 (*)	10 mμ/cm		

(*) L'opération 11 est le refroidissement consécutif à l'opération 10.

possédait à froid l'échantillon au début de la première chauffe. Aussi lorsqu'on mesure la biréfringence de l'échantillon ramené à la température ambiante, après chaque chauffe, on s'aperçoit que l'extension diminue, puis qu'après les opérations 3 et 4 le verre est sans tension, et qu'enfin l'échantillon se met en compression de plus en plus forte à mesure que le verre est porté à une température plus haute du domaine de transformation.

Le verre sans tension obtenu après les opérations 3 et 4 n'est pas un verre bien recuit puisque son indice de réfraction est de 200.10^{-5} inférieur à la valeur maximum correspondant à l'indice d'un recuit fin. Cet exemple montre l'insuffisance du contrôle par la biréfringence pour déterminer la recuisson c'est-à-dire la stabilité structurale d'un verre.

Il faut remarquer que plus on pénètre profondément dans le domaine de transformation, plus les tensions à froid sont importantes et plus le maximum des tensions à 150°C qui correspond aux tensions temporaires, prend de l'ampleur.

c) *Le flint léger.*

Le domaine de transformation pour ce flint léger débute vers 440°C; en sept chauffes successives suivies de refroidissement, la température limite supérieure de chaque chauffe passe de 440°C à 510°C, température à laquelle, du fait du fluage, la forme géométrique de l'échantillon se modifie et par conséquent rend impossible les mesures optiques.

La variation de l'indice de réfraction se présente de la même façon que pour les verres étudiés précédemment : montée rectiligne de l'indice jusqu'au début du domaine de transformation avec un coefficient de température de l'indice égal à $0,47.10^{-5}$ par degré centigrade; puis l'indice passe par un maximum, donc le $\frac{dn}{dt}$ s'annule, et enfin l'indice se met à décroître très vite dès que la température

se trouve à l'intérieur du domaine de transformation, avec un coefficient de température moyen de $-2,10^{-5}$ par centigrade.

Les courbes des tensions en fonction de la température se ressemblent pour toutes les opérations; le premier maximum est atteint vers 150°C, puis la courbe descend, présente une sorte de palier entre 300° et 500°C, puis décroît rapidement; la biréfringence change de sens, se stabilise et tend enfin vers zéro, pour des valeurs de température du domaine de transformation. Cette sorte de minimum de biréfringence doit être de même nature que le maximum de biréfringence rencontré, pour les températures du domaine de transformation, sur les autres verres (3).

Les résultats sont groupés dans le tableau ci-après (en haut de la page suivante).

Les tensions au départ de chaque opération sont sensiblement égales et de signe opposé à celles qui naissent lorsqu'on aborde le domaine de transformation; c'est donc que le verre se trouve dans l'état structural qui correspond à cette température et que la vitesse de refroidissement est grande par rapport à la vitesse de transformation, puisque pendant le refroidissement il n'y a pas eu de rupture d'équilibre.

d) *Résultats.*

L'étude du baryum-crown dense a mis plus particulièrement en évidence un phénomène caractéristique de l'évolution de la biréfringence en fonction de la température.

Dans le domaine de transformation, la courbe de la biréfringence en fonction de la température présente un deuxième maximum, ou un minimum (cf. le flint léger) dont l'importance est primordiale pour la naissance des tensions permanentes à froid.

Mme Winter (4) avait signalé dès 1948 que l'apparition des tensions permanentes dans le

Flint léger.

Numéro de l'opération	Tension à 20°	Tension à 150° maximum	Tension dans le domaine de transformation.
1	0 mμ/cm	15 mμ/cm	— 5,2 mμ/cm
2	5 mμ/cm	18 mμ/cm	— 5,2 mμ/cm
3	5 mμ/cm	20 mμ/cm	— 5,5 mμ/cm
4	4,5 mμ/cm	24 mμ/cm	— 5 mμ/cm
5	4,7 mμ/cm	20 mμ/cm	— 5 mμ/cm
6	5,5 mμ/cm	18 mμ/cm	— 5 mμ/cm
7 (*)	5,5 mμ/cm		

(*) L'opération 7 est le refroidissement consécutif à l'opération 6.

verre a lieu non pas au refroidissement comme cela était indiqué par Adams et Williamson, mais à l'échauffement au-dessus d'une certaine température limite qui qualifie le domaine de transformation.

Mme Winter et moi-même avons repris ces expériences en substituant à l'échantillon de verre qui était initialement un bloc, un prisme d'arête tronquée (3). Pour tous les types de verre étudiés la température d'apparition des tensions est la même que celle de la variation brusque de l'évolution de l'indice de réfraction avec la température. Il est donc incontestable que le phénomène d'accroissement de la biréfringence se place dans le domaine de transformation. Dans cet intervalle de température il existe un changement intime dans le verre qui crée des tensions internes plus complexes que celles expliquées par la solidification des couches extérieures alors que les couches internes sont encore plastiques.

Ce deuxième maximum de la courbe biréfringence-tension-température dans le domaine de transformation n'apparaît pas toujours nettement à toutes les expériences. Il est quelquefois impossible d'aller suffisamment haut en température pour l'obtenir sans faire couler le verre et rendre ainsi impossibles les mesures d'indice.

L'apparition plus ou moins nette de ce deuxième « extremum » sur la courbe biréfringence-température est déterminée par le choix de la vitesse de chauffe, la qualité du four et probablement la variation de la viscosité du verre avec la température.

Ayant déterminé expérimentalement une vitesse de chauffe optimum pour le baryum-crown dense, nous avons fait la même expérience sur quatre sortes de verre : baryum-crown dense, borosilicate-crown, flint dense, flint léger.

Pour mettre en relief ce deuxième extremum des tensions, nous avons porté en abscisse les températures d'un point toujours identique du four, et en

ordonnée le rapport : retard optique divisé par le gradient thermique en degré centigrade. On appelle gradient thermique la différence de température exprimée en degrés centigrades qui existe le long du trajet optique de la lumière polarisée. Il est bien évident que le gradient de température n'est pas complètement éliminé par cet artifice de calcul; mais les courbes relatives aux quatre verres sont plus symptomatiques dans leur représentation actuelle.

On a porté aussi sur les figures 11a, b, c, d, la courbe de variation d'indice de réfraction en fonction de la température.

La première conclusion qui s'impose de l'examen de ces quatre courbes est la coïncidence absolue entre la brusque chute de la valeur de l'indice de réfraction, lorsque la température de la masse de verre atteint le domaine de transformation, et la brusque montée de la valeur des tensions internes à ces mêmes températures.

Ces deux phénomènes, variation de l'indice et variation de la biréfringence, débutent exactement à la même température du domaine de transformation pour le baryum-crown; pour le flint léger le phénomène des tensions est en avance de 10°C; pour le flint dense de quelque trente degrés.

Pour le borosilicate il y a coïncidence absolue entre le début du deuxième « extremum » et le début du domaine de transformation, mais cet « extremum » est un minimum comme nous l'avions remarqué dans nos essais précédents avec le flint léger (*).

Il semble que ces différences de comportement soient une fonction de la vitesse de chauffe rapportée à la nature du verre. Les études continuent, pour trouver les raisons de ces écarts.

— Une deuxième remarque se déduit de l'observation de ces courbes.

La valeur absolue du deuxième « extremum »

(*) Voir paragraphe c) p. 21.

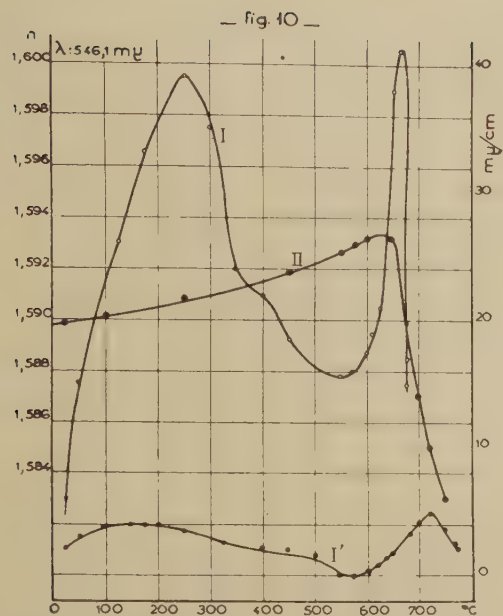


Fig. 10. — Influence de la forme de l'échantillon sur la valeur de la biréfringence.

Variation de la biréfringence d'un verre baryum-crown dense (ordonnées de droite) en fonction de la température.

Courbe I : échantillon sous forme de bloc parallélépipédique ;

Courbe I' : échantillon sous forme de prisme ;

Courbe II : variation de l'indice ($\lambda = 546,1 \text{ m}\mu$) en fonction de la température.

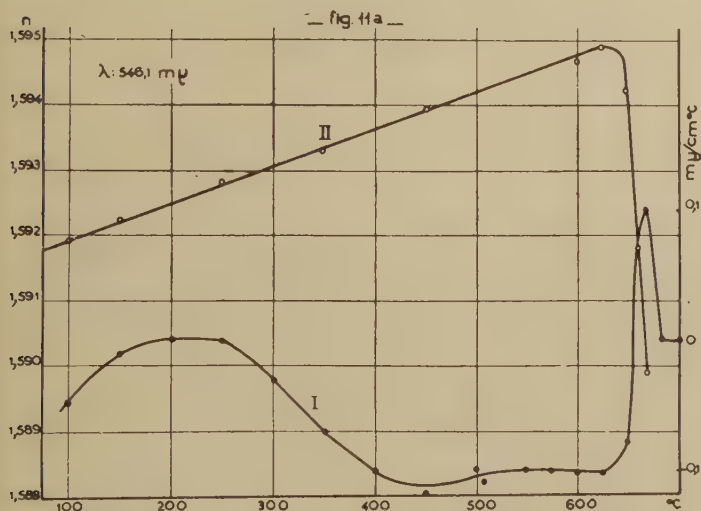


Fig. 11 a. — Variations simultanées de la biréfringence par $^{\circ}\text{C}$ le long du trajet optique, (courbe I, ordonnées de droite) et de l'indice pour $\lambda = 546,1 \text{ m}\mu$ (courbe II, ordonnées de gauche) en fonction de la température. Verre : baryum-crown dense.

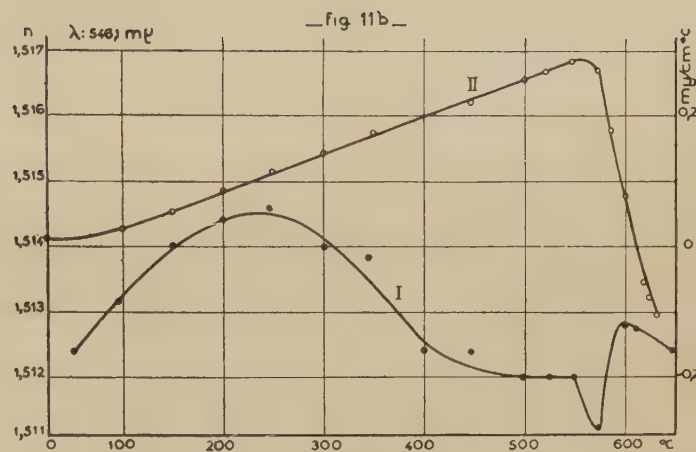


Fig. 11 b. — Même légende que celle de la figure 11 a. Verre : borosilicate-crown.

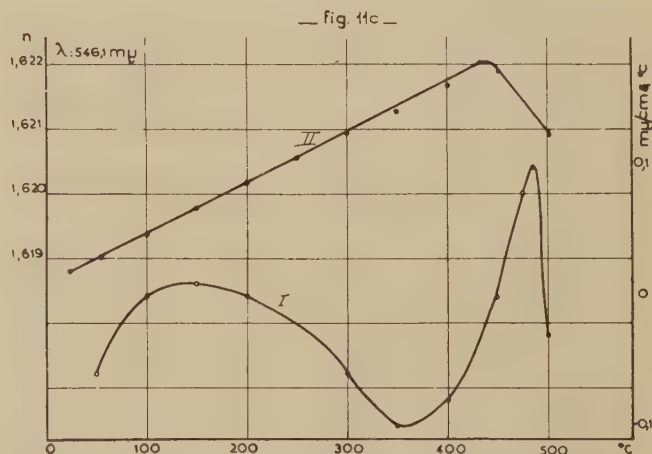


Fig. 11 c. — Même légende que celle de la figure 11 a. Verre : flint dense.

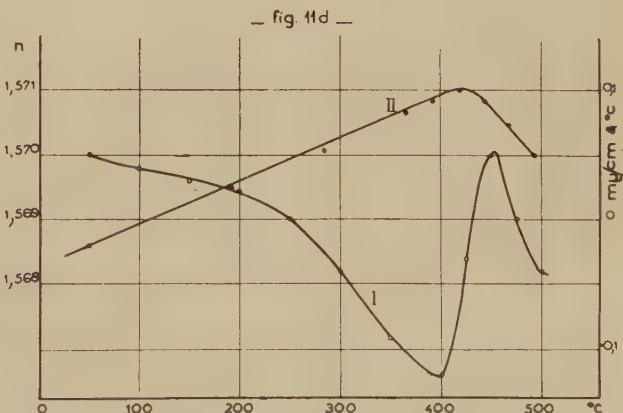


Fig. 11 d. — Même légende que celle de la figure 11 a. Verre : flint léger.

est une fonction croissante de l'indice de réfraction du verre. Les valeurs des « extrema » : 0,1 pour le *b.s.c.*; 0,17 pour le *f.l.*; 0,2 pour le *b.c.d.*; 0,2 pour le *f.d.*, sont dans l'ordre respectif de leurs indices de réfraction : 1,514; 1,569; 1,590; 1,618.

Il faudra vérifier cette suite sur un nombre de verres plus grand.

Les *f.l.*, *f.d.*, *b.s.c.*, étaient des verres trempés dont l'indice de réfraction était de plusieurs unités de la 3^e décimale au-dessous de la valeur maximum de l'échantillon recuit; le *b.c.d.* était finement recuit. Le traitement thermique a peu modifié pour ces trois verres la valeur de l'indice de réfraction; les trois verres trempés ont quelque peu gagné ($20 \cdot 10^{-5}$), le verre recuit a beaucoup perdu ($230 \cdot 10^{-5}$). Les tensions au départ n'étaient considérables pour aucun des 4 verres; après la chauffe, une fois revenu à la température ordinaire, elles ont doublé pour le borosilicate, triplé pour le flint léger et le *b.c.d.*, et sont restées les mêmes pour le flint dense.

Ainsi la variation des tensions mécaniques et celle de l'indice de réfraction, si elles se produisent en même temps et aux mêmes températures, ne suivent pas une loi linéaire pour leurs amplitudes.

B. — Influence de la forme de l'échantillon sur la valeur de la biréfringence.

La variation de la biréfringence est une fonction de la forme de l'échantillon; il nous a paru instructif de refaire la même expérience sur un prisme tronqué de 45 mm de longueur et de 10 mm d'épaisseur, et sur un bloc parallélépipédique de 20.20.75 mm d'arêtes. Le verre utilisé est un baryum-crown dense. La figure 10 représente d'une part en trait plein les courbes biréfringence $m\mu/cm$ en fonction de la température du bloc et du prisme, et d'autre

part la courbe indice de réfraction en fonction de la température; l'indice est mesuré dans le four sur l'échantillon prismatique. Le régime du four est semblable lors des deux expériences, pourtant les courbes des tensions du bloc et du prisme diffèrent quelque peu. La biréfringence induite dans le bloc par cette chauffe rapide (250°C par heure), rapportée à 1 cm de verre traversé, est 10 fois plus grande que celle induite par la même chauffe dans le prisme. La forme prismatique atténue le phénomène, les deux maxima obtenus pour le prisme sont beaucoup moins heurtés que ceux du bloc, mais surtout le deuxième « extremum » du prisme est décalé de 50°C par rapport à celui du bloc. Néanmoins, les deux extrema, celui du prisme et celui du bloc, débutent exactement et à la même température 550°C; la courbe du bloc a une pente plus rapide à partir de 550°C que celle du prisme, de sorte que la courbe du bloc présente son maximum plus tôt, à 675°C, que la courbe du prisme.

La courbe « indice de réfraction en fonction de la température » présente une montée rectiligne jusqu'à 675°C, puis, à cette température de 675°C, début du domaine de transformation, cette courbe accuse une décroissance rapide.

Ces trois courbes, dessinées sur la même figure 10, prouvent que, dans un certain domaine de température, les constantes physiques du verre subissent des variations brusques déterminées par un changement intime de la nature du verre.

Cette expérience montre aussi que la forme prismatique choisie pour pouvoir effectuer des mesures d'indice pendant la chauffe, masque et amortit les variations brutales de la biréfringence qui seraient mieux mises en évidence avec un échantillon en forme de bloc parallélépipédique.

(A suivre).

BIBLIOGRAPHIE

- (1) G.W. MOREY, *The properties of Glass*, Reinhold Publishing Corporation (1938).
- (2) W. BALMFORTH & A.J. HOLLAND, *Journal Soc. Glass Techn.* 29 (132) p. 111-123 (1945).
- (3) A. WINTER & F. NAUDIN, *C.R.Ac. des Sciences*, t. 231, p. 516-517 (4 septembre 1950).
- (4) A. WINTER, *C.R.Ac. Sciences*, t. 227, p. 268-269 (26 juillet 1948).

LES TENSIONS ET LE DOMAINE DE TRANSFORMATION DU VERRE (suite et fin)

RÉSUMÉ

Dans cette quatrième et dernière partie de son étude, l'auteur examine les variations de l'indice de réfraction et de la biréfringence de deux types de verre (flint dense et borosilicate-crown) en fonction du temps, pour des températures appartenant soit à la partie relativement haute du « domaine élastique », soit au « domaine de transformation ».

Dans le premier cas on constate, après refroidissement, des différences très faibles de l'indice et de la biréfringence avant et après chauffage si le verre a été initialement bien recuit ou au contraire un accroissement assez sensible de l'indice et une certaine diminution de la biréfringence, quand il s'agit de verres mal recuits ou trempés.

Dans le deuxième cas on constate que pour chaque type de verre, à chaque température du domaine de transformation correspondent : un indice d'équilibre, qui caractérise l'état structural à cette température, et une valeur d'équilibre de la biréfringence, valeur nulle pour les hautes températures. Après refroidissement, l'indice et la biréfringence du verre dépendent principalement de la température plus ou moins élevée du domaine de transformation à laquelle il a été porté.

Cette étude permet à l'auteur de tirer certaines conclusions concernant les procédés de recuisson à adopter en vue d'obtenir un verre sans biréfringence d'indice déterminé.

* *

QUATRIÈME PARTIE

ÉTUDE STATIQUE A TEMPÉRATURE CONSTANTE DE L'INDICE DE RÉFRACTION ET DE LA BIRÉFRINGENCE EN FONCTION DU TEMPS.

Dans cette quatrième partie, nous exposerons le comportement à température constante des verres étudiés précédemment à température variable.

De la même façon, nous partagerons en deux cette étude concernant l'évolution de la biréfringence et de l'indice de réfraction en fonction du temps à température constante, en choisissant cette température : soit dans l'intervalle compris entre la température ambiante et la limite inférieure du domaine de transformation, intervalle que nous dénommons domaine élastique, soit dans le domaine de transformation.

I. — LE DOMAINE ÉLASTIQUE.

Nous n'avons pu monter qu'une seule installation de mesure simultanée de biréfringence et d'indice de réfraction; aussi n'avons-nous jamais poussé chaque essai au delà d'une quinzaine de jours.

Les expériences effectuées à des températures où le verre se conduit comme un solide élastique ont débuté vers 150°C. Quoique à ces températures il faille des mois et peut-être des années pour apercevoir des changements notables dans la valeur des constantes physiques du verre, ces expériences d'une durée relativement courte permettent de prévoir souvent le comportement du verre avec le temps à cette température.

Pour ce domaine de température les expériences ont porté sur deux types de verre : le borosilicate crown et le flint dense. Le borosilicate crown a été tenu à 125°C pendant 125 heures, à 250°C pendant 30 heures, à 350°C pendant 25 heures, à 400°C pendant 200 heures, et à 450°C pendant 75 heures.

Le flint dense a été tenu à 100°C pendant 90 heures, à 200°C et à 300°C pendant 75 heures, à 350°C pendant 60 heures et à 375°C pendant 30 heures.

Ces expériences présentent pour ces deux verres des analogies évidentes qui permettent de tirer des conclusions générales concernant un verre maintenu à une température constante inférieure à la limite inférieure du domaine de transformation.

En premier lieu ces différentes expériences montrent qu'il existe une similitude de la courbe biréfringence-tension et de la courbe d'indice de réfraction en fonction du temps.

Cette similitude démontre qu'à ces températures les variations de ces deux constantes physiques (indice de réfraction et biréfringence) sont la manifestation exacte de l'état structural du verre défini par la température et le degré de recuisson.

En effet depuis longtemps on a montré que la valeur de l'indice de réfraction d'un échantillon de verre, porté à température constante pendant un temps suffisamment long pour qu'il se mette en équilibre thermique, était fonction uniquement de la température et de la structure qu'il pouvait acquérir à cette température. Ainsi cette similitude de la courbe biréfringence-tension et de la courbe indice de réfraction en fonction du temps rattache la biréfringence de l'échantillon à la structure du verre à cette température, et aussi au gradient thermique qui pourrait régner dans la masse du verre.

L'expérience effectuée sur le flint dense à 300°C illustre parfaitement cette façon de voir; elle est représentée sur la *figure 12*. L'indice de réfraction atteint presque immédiatement (quelques heures) sa valeur stable à 300°C soit 1,62200, et garde à

peu près cette valeur de 1,62200 durant les 75 heures de l'expérience. La biréfringence subit des variations brusques au cours des premières heures, tandis que l'indice croît pour atteindre sa valeur d'équilibre. Puis durant les 75 heures suivantes la biréfringence tend très lentement de 1 mμ/cm à 0,5 mμ/cm.

Ainsi les valeurs 1,62200 pour l'indice de réfraction et 0,5 mμ/cm pour la biréfringence caractérisent la stabilité de ce verre à cette température de 300°C.

Après refroidissement lent du four, le courant étant coupé, il faut signaler un léger accroissement de l'indice de réfraction (10^{-4}) par rapport à sa valeur initiale n_i à 20°C (1,62010), qui est égal à l'accroissement acquis par l'indice, au cours des premières heures de la chauffe, et une biréfringence B_f de 1 mμ/cm égale à celle (B_i) avant l'expérience et du même ordre que la valeur moyenne à chaud.

Le verre était un assez bon recuit et une chauffe à cette température n'a pas pratiquement modifié son état structural.

Un fait intéressant doit être noté. Vers la 25^e heure, probablement à la suite d'un incident bénin de chauffe (courant d'air ou baisse de la tension électrique), la valeur de l'indice de réfraction baisse brusquement de 1,62195 à 1,62190 et reprend sa valeur primitive de 1,62195. Le phénomène n'a pas duré 6 heures. En accord avec l'indice, les tensions indiquent cette anomalie par des variations désordonnées, et la durée de cette perturbation vue à travers les tensions est aussi de 6 heures. Ainsi se trouvent confirmées, une fois de plus, la simultanéité des variations de la biréfringence et de l'indice de réfraction, et la diversité dans la forme de ces variations.

Quand ces expériences portent sur des verres mal recuits ou trempés, même à des températures inférieures à la limite inférieure du domaine de transformation, il s'amorce une recuisson qui se manifeste par une augmentation de l'indice de réfraction et une diminution (en général) de la biréfringence au cours du temps à température constante. Après refroidissement, l'accroissement de l'indice de réfraction se conserve et la biréfringence cherche à se stabiliser à une valeur plus voisine de zéro que sa valeur initiale. Le borosilicate crown tenu à 400°C illustre parfaitement ce cas (*fig. 13*).

Pendant les 70 premières heures qu'a duré l'essai à 400°C la valeur de l'indice de réfraction croît linéairement en fonction du temps de 1,51670 à 1,51800; puis reste inchangée pendant les 70 heures suivantes.

La biréfringence égale à 5 mμ/cm au début de l'essai décroît rapidement jusqu'à 1,8 mμ/cm, valeur atteinte après 4 heures; à partir de ce moment

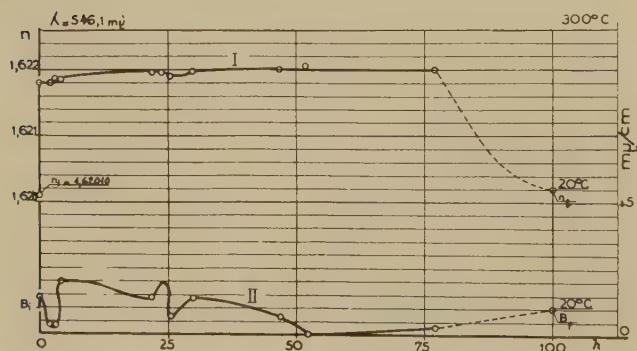


FIG. 12. — Variation, en fonction du temps, de l'indice de réfraction (courbe I) pour $\lambda = 546,1 \text{ m}\mu$ et de la biréfringence (courbe II) d'un flint dense porté à 300°C.

Ordonnées (à gauche) : indice.

— (à droite) : différence de marche en mμ/cm.

Abscisses : temps en heures.

n_i, n_f : indices initial et final à 20°C.

B, B_f : biréfringences initiale et finale à 20°C.

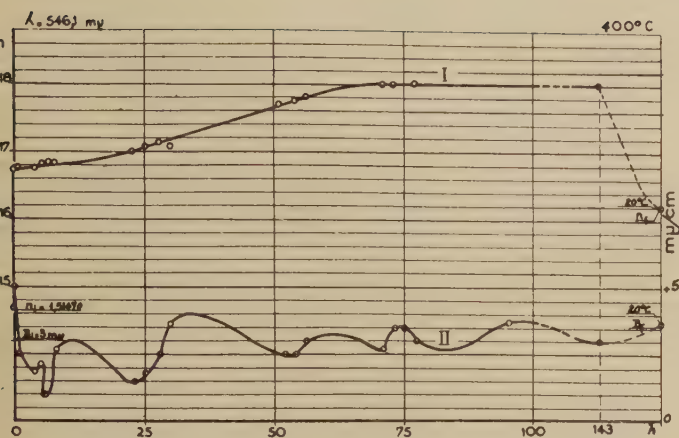


FIG. 13. — Même légende que celle de la figure 12 : cas d'un borosilicate-crown porté à 400°C.

la biréfringence se met à croître de façon linéaire, jusqu'à la valeur 3,5 $m\mu/cm$ atteinte après 100 heures de chauffe. Les oscillations de la courbe autour de la valeur moyenne qui croît linéairement avec le temps, ne peuvent être mises sur le compte des erreurs de mesure. Il s'agit là non pas de petites oscillations de température qui seraient mises, simultanément, en évidence sur la courbe d'indice, mais plutôt de la formation, au cours du traitement thermique, de nouveaux liens intermoléculaires.

Tout ceci est valable pour un échantillon mal recuit ou trempé; au contraire sur un échantillon recuit comme c'était le cas du flint dense à 300°C (fig. 12), une chauffe à une température inférieure à la limite inférieure du domaine de transformation ne modifie pas les valeurs de l'indice de réfraction et de la biréfringence qu'il possède à la température ambiante. C'est en ce sens qu'on parle de domaine de température où le verre se conduit comme un solide élastique. Pour un verre bien recuit, la valeur de la vitesse de refroidissement est sans conséquence pour l'état final, à condition que le refroidissement débute à une température du domaine élastique et qu'il n'y ait pas fracture de l'échantillon due aux grandes valeurs des tensions temporaires qui peuvent prendre naissance au cours du refroidissement.

L'aspect heurté et chaotique des courbes de biréfringence s'explique par les variations des indices ordinaire et extraordinaire qui portent sur la 7^e décimale, tandis que les courbes d'indice de réfraction moyen, plus calmes et plus coulantes, montrent des variations de l'indice global qu'on ne peut mesurer, ici, à mieux que quelques unités de la 5^e décimale.

Ces oscillations des tensions au cours du temps ne correspondent pas aux petites variations de température qui seraient mises en évidence sur la

courbe d'indice. Petit à petit, avec le temps, ces oscillations s'amortissent et au bout d'une cinquantaine d'heures disparaissent; les courbes acquièrent une allure calme. Ce phénomène serait causé par la formation, au cours du long traitement thermique à basse température, de nouveaux liens intermoléculaires provoquant des variations de la viscosité du verre. La relaxation des tensions dans le verre à basse température ne peut donc s'effectuer au delà d'une limite connue, tout au moins dans la durée de ces essais.

II. — LE DOMAINE DE TRANSFORMATION.

Les chauffes à température constante dans le domaine de transformation mettent en évidence l'importance du gradient structural et de l'équilibre structural de l'échantillon pour la formation des tensions permanentes.

A mesure que la température de la masse de verre pénètre plus profondément à l'intérieur du domaine de transformation, l'obtention des valeurs d'équilibre pour l'indice de réfraction et pour la biréfringence se fait de plus en plus rapidement. Pour des températures voisines de la limite inférieure du domaine de transformation, le verre atteint son état structural d'équilibre après des temps de l'ordre de la semaine; au voisinage de la limite supérieure du domaine de transformation, quelques minutes suffisent à l'échantillon pour acquérir sa structure stable à cette température.

Le domaine de transformation ne peut être exploré en sa totalité par la méthode utilisée, car à partir d'une certaine température le verre flue, les faces de l'échantillon se déforment et il n'est plus possible d'effectuer les mesures d'indice de réfraction; les mesures de biréfringence deviennent difficiles et imprécises du fait de la déformation des faces planes de la lame épaisse constituée par la troncature et la base du prisme.

L'indice de réfraction tend, d'autant plus rapidement que la température est plus haute, vers sa valeur d'équilibre à cette température.

Si l'échantillon maintenu à une température du domaine de transformation a été bien recuit au préalable, l'indice de réfraction décroît avant d'atteindre sa valeur d'équilibre à cette température.

Au contraire si cet échantillon se présente en un état structural qualifié de stable à haute température (verre trempé), l'indice de réfraction croît au début de la chauffe à température constante et tend vers la même valeur d'équilibre que celle acquise par l'échantillon recuit porté à cette température du domaine de transformation.

Si enfin l'échantillon, porté à une température du domaine de transformation, se trouve primitive-

ment en un état structural correspondant à une température inférieure à la température à laquelle il est porté, son indice de réfraction diminuera pour atteindre la valeur limite stable correspondant à cette température. L'indice de réfraction augmentera pour atteindre l'équilibre à cette température du domaine de transformation si l'échantillon était primitivement en un état structural caractérisé par une température plus grande que celle à laquelle l'échantillon est maintenu.

Ainsi pour chaque type de verre il correspond, à chaque température du domaine de transformation, un indice d'équilibre qui caractérise l'état structural à cette température.

La vitesse avec laquelle l'indice de réfraction tend vers sa valeur d'équilibre est une fonction de la température. Cette fonction ne semble pas la même lorsqu'on atteint la température constante par une chauffe ou par un refroidissement. Il est difficile de mettre ces lois en équation. Une loi exponentielle simple du même genre que celle qui définit la décroissance des corps radioactifs, s'applique assez bien lorsque l'échantillon se trouve depuis déjà un certain temps porté à température constante.

E.U. Condon (1) a étudié à température constante la variation de la densité de quelques verres avec le temps. S'appuyant sur des mesures faites par B. Daragan (2), il montre que les variations de la densité avec le temps sont représentées par une suite de termes exponentiels dont les constantes de temps diffèrent. Il en est de même pour la relaxation des tensions lorsqu'on étudie la vitesse de décroissance de la biréfringence. Et E.U. Condon suggère que chaque exponentielle représente un état structural qui se détruit avec le temps pour donner naissance à un nouvel état représenté par le terme exponentiel suivant de la suite. La coexistence de ces états structuraux successifs dans la masse du verre explique la complexité des courbes d'équilibre des diverses constantes physiques étudiées (indice de réfraction, biréfringence, densité) en fonction du temps à température constante.

L'évolution de la biréfringence à température constante dans le domaine de transformation présente quelques analogies avec celle de l'indice de réfraction.

On peut assurer avec Lebedeff (3) qu'à toute température la biréfringence varie et tend vers une valeur d'équilibre.

Cette valeur limite de la biréfringence est nulle pour les hautes températures, lorsque la viscosité est suffisamment faible pour permettre le relâchement de toutes les tensions internes. Aux températures plus basses la valeur limite est déterminée

par la température de recuit et la biréfringence initiale.

Deux expériences effectuées sur un flint dense à 385°C et 400°C illustrent en particulier cette façon de voir (fig. 14 et 15).

L'échantillon initialement à 20°C était dans un état structural proche de celui qui correspond à la stabilité à haute température. A 385°C pendant 6 heures l'indice de réfraction croît de 1,62250 à 1,62310, puis se stabilise à cette valeur qu'il conservera pendant les 60 heures que dure l'essai.

La biréfringence initiale B_i à 20°C est de 1,8 $m\mu$; au début du traitement à 385°C elle vaut 0,8 $m\mu/cm$ et croît jusqu'à 1,9 $m\mu/cm$, valeur atteinte au bout de 3 heures et conservée par la suite au cours du traitement.

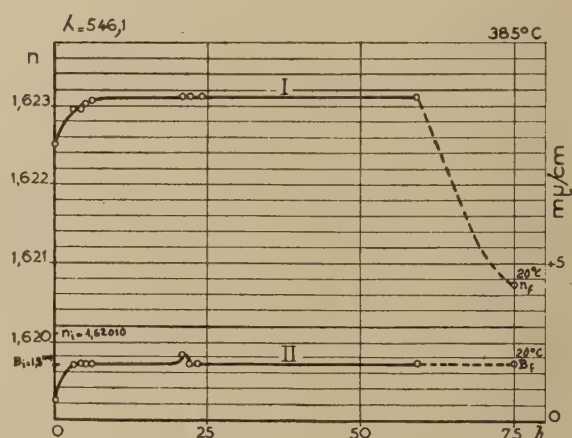


FIG. 14. — Même légende que celle de la figure 12 : cas d'un flint dense porté à 385°C.

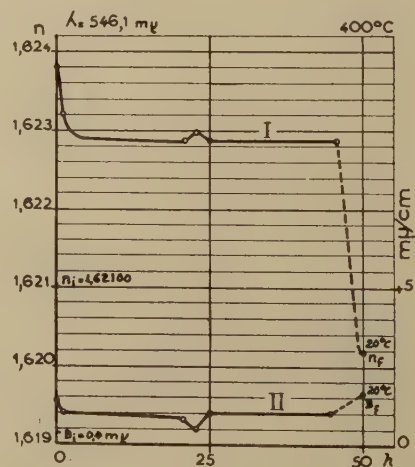


FIG. 15. — Même légende que celle de la figure 12 : cas d'un flint dense porté à 400°C.

Au cours du traitement à 400°C d'un échantillon bien recuit de flint dense, l'indice de réfraction décroît de 90.10^{-5} en 10 heures d'une façon exponentielle, puis se stabilise ensuite à 1,62290 pendant les 40 heures que dure le traitement. La biréfringence, après une légère décroissance pendant les premières heures, reste constante tout au long de la chauffe. Vers la 25^e heure un incident de chauffe entraîne une faible variation de l'indice de réfraction vite amortie et quelques oscillations plus caractéristiques sur la courbe de biréfringence.

Enfin une expérience effectuée sur un baryum-crown dense à 650°C (fig. 16) montre que, pour des températures de plus en plus voisines de la limite supérieure du domaine de transformation, la valeur limite de la biréfringence s'approche de plus en plus de la valeur zéro.

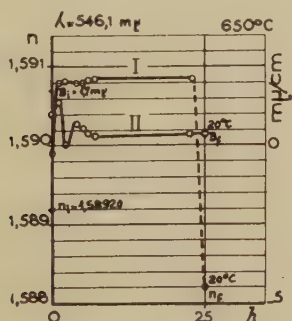


FIG. 16. — Même légende que celle de la figure 12 : cas d'un baryum-crown dense porté à 650°C.

Il est intéressant de prévoir quelles seront les valeurs de l'indice de réfraction et de la biréfringence à 20°C après refroidissement d'un échantillon porté depuis suffisamment longtemps à une température du domaine de transformation pour qu'il prenne l'équilibre structural déterminé par cette température.

L'échantillon a acquis une biréfringence B et un indice de réfraction n d'équilibre.

Si la température de recuit est proche du début du domaine de transformation, la vitesse de transformation est faible, en particulier devant la vitesse de refroidissement. Aussi en ce moment où le refroidissement débute, le verre n'a pas le temps de se transformer et traverse la région de température où la vitesse de transformation est faible mais notable dans l'état structural qu'il avait acquis au moment du recuit. Une fois le domaine élastique atteint, la vitesse de transformation devient nulle et le verre garde son état structural. Aussi peut-on prévoir qu'à froid le verre possédera la biréfrin-

gence B d'équilibre au moment du recuit, et que la valeur de l'indice de réfraction à 20°C sera égale à celle existant au moment du recuit diminuée de la variation instantanée de l'indice avec la température de 20°C à la température de recuit. C'est bien le cas du flint dense maintenu à 385°C (fig. 14) qui garde à 20°C sa biréfringence stable 1,9 mμ/cm à chaud et dont l'indice de réfraction passe de $n_1 = 1,62000$ avant le recuit à $n_t = 1,62075$ après le recuit. Cette augmentation de 75.10^{-5} est du même ordre que l'accroissement (60.10^{-5}) de l'indice de réfraction à la température de 385°C consécutif à une modification de structure causée par le recuit.

Si au contraire la température du traitement thermique est proche de la fin du domaine de transformation, la vitesse de transformation est grande et est du même ordre que la vitesse de refroidissement. Les couches externes se figent bien dans l'état structural qu'elles possédaient pendant le traitement mais les couches moyennes et le centre de l'échantillon se transforment sans avoir le temps d'acquies l'état stable qui correspond à chacune des températures successives prises par l'échantillon. Ce déséquilibre va s'accroissant jusqu'au moment où le verre entre dans le domaine élastique et où la vitesse de transformation peut être considérée comme nulle.

A froid le verre présente une biréfringence différente de la biréfringence B d'équilibre à chaud et en général plus grande, et l'indice de réfraction possède une valeur bien plus faible que celle d'un échantillon recuit. On dit que l'échantillon est trempé.

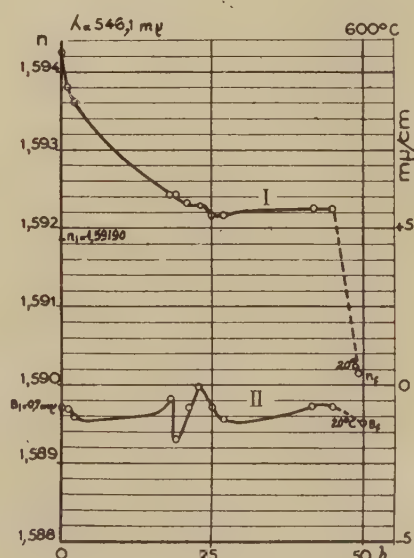


FIG. 17. — Même légende que celle de la figure 12 : cas d'un baryum-crown dense porté à 600°C.

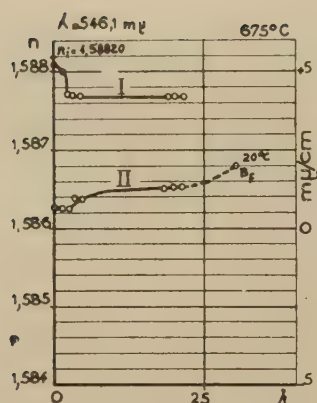


FIG. 18. — Même légende que celle de la figure 12 : cas d'un baryum-crown dense porté à 675°C.

Le flint dense traité à 400°C illustre cette façon de penser (fig. 15). La biréfringence limite stable à chaud égale à 1 mμ/cm ne se conserve pas après refroidissement, et l'échantillon acquiert à 20°C après le traitement une biréfringence de 1,8 mμ/cm. L'indice de réfraction n_t après le traitement thermique et à 20°C vaut 1,62020 soit 80.10^{-5} de moins que sa valeur avant le traitement $n_i = 1,62100$. Ce verre a perdu son état structural de verre bien recuit. Le même raisonnement explique le comportement du baryum-crown dense tenu à 600°C et 675°C dont les courbes d'indice de réfraction et de biréfringence sont dessinées sur les figures 17 et 18. Les courbes en pointillé montrent l'évolution du refroidissement à l'air et les valeurs des constantes physiques à 20°C sont soulignées.

ANNEXE A LA 4^e PARTIE

TABEAU DES VALEURS NUMÉRIQUES

Tableau des valeurs numériques relevées pour l'indice de réfraction ($\lambda = 546,1 \text{ m}\mu$) et les différences de marche correspondant aux sept figures du texte.

F.D. à 300°C (fig. 12)			F.D. à 385°C (fig. 14)			B.C.D. à 600°C (fig. 17)		
Temps heure	Indice de réfraction	Biréfringence mμ/cm	Temps heure	Indice de réfraction	Biréfringence mμ/cm	Temps heure	Indice de réfraction	Biréfringence mμ/cm
0	1,62180	1,4	0	1,62250	0,7	0	1,59425	0,7
2	1,62180	0,4	3	1,62295	1,8	1	1,59380	0,7
3	1,62185	0,4	4	1,62295	1,8	2	1,59360	1,0
4	1,62185	2	5	1,62300	1,8	18	1,59240	0,3
22	1,62195	1,4	6	1,62305	1,8	19	1,59240	1,7
24	1,62195	2	21	1,62310	2,1	21	1,59230	0,7
26	1,62190	0,7	22	1,62310	1,8	23	1,59230	0
30	1,62195	1,4	24	1,62310	1,8	25	1,59215	0,7
47	1,62200	0,7	69	1,62310	1,8	27	1,59215	1,0
52	1,62205	0				42	1,59225	0,7
77	1,62195	0,3				45	1,59225	0,7

B.S.C. à 400°C (fig. 13)			F.D. à 400°C (fig. 15)			B.C.D. à 650°C (fig. 16)		
Temps heure	Indice de réfraction	Biréfringence mμ/cm	Temps heure	Indice de réfraction	Biréfringence mμ/cm	Temps heure	Indice de réfraction	Biréfringence mμ/cm
0	1,51670	5	0	1,62380	1,4	0	1,58990	1,1
1	1,51675	2,5	1	1,62320	1,0	1	1,59080	1,3
4	1,51675	1,8	22	1,62290	0,8	2	1,59085	0
5	1,51685	2,2	24	1,62300	0,5	4	1,59080	0,7
6	1,51685	1	25	1,62290	1,1	5	1,59080	0,6
8	1,51685	2,7	46	1,62290	1,0	6	1,59085	0,4
23	1,51705	1,5				7	1,59085	0,3
25	1,51710	1,8				23	1,59085	0,4
28	1,51715	2,5						
30	1,51710	3,7						
52	1,51770	2,5						
54	1,51775	2,6						
56	1,51780	3						
71	1,51800	2,7						
73	1,51800	3,5						
75	1,51800	3,5						
77	1,51800	3						
95	1,51800	3,7						
143	1,51800	3						

V. — CONCLUSION

L'étude simultanée de la biréfringence et de l'indice de réfraction du verre en fonction de la température pour une chauffe type permet de préciser certaines propriétés des verres.

Lorsqu'on fait varier la température dans la région où le verre se comporte à peu près comme un solide élastique, c'est-à-dire tant que la température maximum atteinte au cours de la chauffe reste inférieure à la limite inférieure du domaine de transformation, les variations de l'indice de réfraction et de la biréfringence en fonction de la température sont réversibles et reproductibles avec le temps, à condition que le verre soit bien recuit. Il n'en est plus de même lorsque le verre a été porté à une température du domaine de transformation. On dit que le verre a un passé thermique, car les valeurs de ses constantes physiques, mesurées une fois qu'il a été ramené à la température ambiante, dépendent de la température à laquelle il a été porté dans le domaine de transformation, du temps pendant lequel il est resté à cette température et de la façon dont il a été refroidi.

Voici comment se présentent les variations simultanées de l'indice de réfraction et de la biréfringence au cours d'une chauffe, pendant laquelle la température passe de 20°C à celle où le verre flue. L'indice croît d'une façon à peu près linéaire avec la température, jusqu'à ce que celle-ci atteigne la limite inférieure du domaine de transformation; dans le domaine de transformation l'indice décroît lorsque la température croît. Les valeurs du coefficient de température de l'indice dépendent de la nature du verre, mais l'allure de la variation de l'indice avec la température reste la même quelle que soit la nature du verre qui subit le traitement thermique.

La courbe de biréfringence en fonction de la température suit exactement les variations du gradient thermique qui prend naissance dans la masse de l'échantillon, tant que la température reste inférieure à la limite inférieure du domaine de transformation. L'écart de température entre la surface et le cœur de l'échantillon augmente, lorsque la température partant de 20°C s'élève, puis passe par un maximum fonction de la vitesse de chauffe, et enfin décroît pour se stabiliser à une valeur constante qui définit le gradient thermique de la chauffe. La courbe de biréfringence présente la même allure : les tensions augmentent avec la température jusqu'à un maximum correspondant au maximum de gradient, puis décroissent et se stabilisent avec celui-ci. Mais pour des valeurs de la température situées dans le domaine de transformation, les tensions passent par un « extremum » très accusé pour tendre ensuite très rapidement vers zéro. On a tracé des courbes où l'on porte en abscisse la température et en ordonnée la biré-

fringence exprimée en $m\mu/cm$ et par degré de gradient thermique pour supprimer l'effet immédiat du gradient qui crée les tensions temporaires. Ces courbes montrent d'une façon formelle les variations abruptes qui se produisent dans le domaine de transformation pour les tensions, comme il s'en produirait pour les autres constantes physiques.

Le verre une fois refroidi garde le souvenir de cette transformation et ses propriétés physiques sont modifiées (verre trempé) par rapport à celles qu'il avait au début de la chauffe (verre recuit).

On montre ainsi que les tensions permanentes apparaissent dans le domaine de transformation, simultanément avec les variations des constantes physiques du verre.

Cette naissance des tensions ne peut être expliquée que par des changements de structure.

Étudié à température constante, le verre présente une similitude de variation de l'indice de réfraction et de la biréfringence, qui est la manifestation de son état thermique.

Pour un verre bien recuit, des chauffes à des températures inférieures à la limite inférieure du domaine de transformation sont sans aucun effet sur les valeurs des constantes physiques, une fois le verre refroidi.

Dans le domaine de transformation, au contraire, la biréfringence et l'indice de réfraction tendent vers des valeurs limites qui qualifient l'équilibre structural à ces températures. Les vitesses d'établissement d'équilibre sont fonction de la température; elles ne sont pas les mêmes aux températures les plus hautes (où elles sont rapides) qu'aux températures basses (où elles sont lentes). Aucune loi générale valable pour tout le domaine de transformation n'a pu jusqu'à maintenant être établie, aussi bien pour la chauffe que pour le refroidissement. Une fois le verre refroidi, l'indice de réfraction accuse une baisse notable sur sa valeur avant la chauffe (verre trempé); la valeur absolue de cette baisse est caractéristique du verre donné.

La biréfringence est, soit égale à la valeur stable à chaud si le refroidissement n'a pas dérangé l'équilibre structural établi à cette température, soit plus grande que cette valeur d'équilibre à chaud si la vitesse de transformation n'était pas négligeable devant la vitesse de refroidissement.

Cette étude suggère deux procédés de recuisson, pour avoir du verre sans biréfringence.

Si la valeur de l'indice de réfraction importe peu, il suffit de porter le verre à la température limite supérieure du domaine de transformation, de l'y laisser environ deux heures pour qu'il prenne l'état d'équilibre à cette température (biréfringence nulle).

La difficulté réside à lui faire traverser alors

presque instantanément le domaine de transformation de manière qu'il n'ait pas le temps de perdre son état d'équilibre. Mme Winter (4) y est arrivée en précipitant dans une marmite de plomb en fusion le verre à sa sortie du four. Le verre ainsi traité présente à la température ambiante une biréfringence nulle et un indice de réfraction faible correspondant à l'état stable à haute température. On qualifiera ce verre de recuit moyen suffisant dans bien des cas.

Si l'on désire avoir un échantillon sans tension et d'indice maximum, il faut toujours porter le verre à une température proche de la limite supérieure du domaine de transformation, le garder à cette température le temps nécessaire à ce qu'il y acquière son état d'équilibre (biréfringence nulle), puis refroidir le verre à une vitesse telle qu'il suive la courbe d'état d'équilibre tout au long du domaine de transformation. La biréfringence structurale sera nulle puisque le verre restera homogène durant le refroidissement; seule pourra prendre naissance une biréfringence d'origine thermique due au

gradient de refroidissement, qui disparaîtra lorsque, la température atteignant la limite inférieure du domaine de transformation, la vitesse de transformation égale à la vitesse de refroidissement deviendra très faible, en sorte que la température s'égalisera dans toute la masse du verre.

L'indice de réfraction passe progressivement, au cours du refroidissement, de la valeur minimum (état stable à haute température) à la valeur maximum (état stable à basse température).

Quand le domaine de transformation est franchi, on peut sans danger refroidir rapidement le verre.

La nécessité de porter le verre à une température proche de la limite supérieure du domaine de transformation provient du fait qu'à ces températures seulement la biréfringence structurale d'équilibre est nulle.

Après refroidissement, le verre possède son indice de réfraction maximum, une biréfringence nulle et une grande stabilité. Tous ces signes, sûre garantie de son homogénéité structurale, en font un recuit fin.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) E. U. CONDON, *Glass Ind.*, 33 (6), p. 307, 322, 323 (1952).
- (2) B. DARAGAN, *Verres et Réfractaires*, 41 (2), p. 73-82 (1950).
- (3) A. LEBEDEF, *Comm. à l'Ac. des Sc. de l'U.R.S.S.* (21 avril 1948).
- (4) A. WINTER, Thèse *Revue d'Optique* (1938).

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté :

Etude de la variation de la biréfringence
cristalline en fonction de la température.

Vu et approuvé :

Paris, le 24 Mai 1952.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,
A. CHATELET

Vu et permis d'imprimer :

Le Recteur de l'Académie de Paris,
JEAN SARRAILH

